



Azcapotzalco

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**EFEECTO DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO TIPO
BAMBÚ AL MODIFICAR ELECTRODOS DE PASTA DE
CARBONO, EMPLEADOS PARA LA DETERMINACIÓN
DE MOLÉCULAS DE INTERÉS BIOLÓGICO.**

Tesis

Para obtener el grado de:

**Maestra en Ciencias
e Ingeniería de Materiales**

Que presenta

YESSICA PAZARÁN GARCÍA

Directora

Dra. Silvia Corona Avendaño.

Ciudad de México, 2018

Nombramiento especial:

A CONACYT por la Beca Otorgada (725897) para la realización de mis estudios de posgrados.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, en especial al Laboratorio Interdisciplinario de Ingeniería y Electroquímica de Materiales (LIEM), por la disposición y uso de sus recursos e instalaciones para el desarrollo de este proyecto.

A los Miembros del Jurado por su tiempo y dedicación en la revisión de este trabajo:

- Dra. Dafne Sarahia Guzmán Hernández
- Dra. Elena Colín Orozco
- Dr. Gerardo Vázquez Huerta
- Dra. María Elena Páez Hernández

Agradecimientos

La mejor forma de agradecer a todas las personas que confiaron siempre en mí, que me dieron la oportunidad de entrar en sus vidas, de compartir con cada uno de ustedes todas mis vivencias, es demostrándoles que soy feliz.

Hoy al concluir una etapa más en mi vida llamada Maestría me ha enseñado que no puedo darme por vencida, que las oportunidades se dan una solo vez en la vida y que tenemos dos opciones desecharlas o aprovecharlas al máximo.

Me siento muy feliz de concluir mis estudios, es por ello que no me alcanzarían las páginas de esta tesis para describir todos mis sentimientos.

Quiero agradecer a mis padres y hermanos por estar presentes en cada paso que doy, la vida nos ha dado la oportunidad de reencontrarnos de conocer nuestros errores y de repararlos, gracias por esas palabras de aliento, por ese ánimo por esas risas y por la fortaleza que hemos tenido para sobrellevar esas adversidades.

El segundo agradecimiento es para Gera quien me ha apoyado en cada una de mis locuras, en cada lágrima, en cada momento de debilidad, gracias por caminar conmigo y nunca dejar que me rindiera. Te amo con todo el corazón...

A la Dra. Silvia, asesora de este trabajo y amiga, desde que nos conocimos me ha contagiado de esa alegría, esa pasión por hacer las cosas, gracias por confiar en mí por apoyarme, por su tiempo, por sus palabras, definitivamente no pude haber encontrado mejor asesora para realizar este proyecto.

A todos los compañeros y amigos del LIEM, (Iván, Gio, Alejandro, Williams) definitivamente se han convertido en mi segunda familia, gracias por esos ánimos por ese compañerismo, por ese trabajo en equipo, por sus risas por las frases célebres que nos hacían más amenas las jornadas de trabajo.

Ivvone, Crys, Ale, Iris, Ede y Noemí, todas son unas mujeres extraordinarias, me siento muy feliz de que sean mis amigas gracias por todo ese apoyo las quiero mucho y sé que seguirán siendo exitosas en todo aquello que decidan hacer.

A mis compañeros de generación Gina, Manuel, Glo, Ros, Gabriel y Marcos, no pude haber tenido mejores compañeros, sin ustedes las clases no hubieran sido las mismas, tantas anécdotas que contar, espero que nuestros caminos se vuelvan a cruzar en algún momento.

Gracias a la persona más importante, aquella que tuvo que pasar largas noches sin dormir, con cansancio, con ganas de rendirse, gracias Yessi por ser como eres, tenemos mucho que aprender, muchas cosas por vivir y disfrutar.

Con cariño *Yessi...*

Agradecimientos	2
Lista de Abreviaturas	6
Lista de Tablas	8
Lista de Figuras	10
Resumen	16
Objetivo	17
Objetivos particulares.....	17
Introducción	18
Capítulo 1 Introducción	19
1.1 Características e importancia del Carbono.	19
1.2 Nanotubos de Carbono (NTC).	20
1.3 Nanotubos de Carbono tipo Bambú.....	22
1.3.1 Propiedades de los Nanotubos de Carbono tipo Bambú.	23
Capítulo 2 Neurotransmisores.....	26
2.1 Interferentes.	30
Capítulo 3 Desarrollo Experimental	32
3.1 Material y Equipo.....	32
3.2 Reactivos.....	32
3.3 Condiciones experimentales.....	33
3.4 Construcción del EPC.	34
3.4.1 Modificación del EPC con NTCM.....	35
3.4.2 Modificación de EPC con NTCb.	35
3.4.3 Modificación de EPC con Beta Ciclodextrina (β CD).	35
3.5 Celda electroquímica.....	36
Capítulo 4 Resultados	37
Caracterización electroquímica con el EPC.....	37
4.1 Voltamperometría Cíclica.	37
4.1.1 L-Dopa.	37
4.1.2 Ácido Ascórbico (AA).....	45
4.1.3 Ácido Úrico.	47
Capítulo 5	53
Electrodos Modificados con Nanoestructuras.	53
5.1 Perfil de los electrodos.....	54

5.2 Comparación por VC con un EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb para L-DOPA, AA y AU.	56
5.3 EPC / Modificado con Nanotubos de Carbono Multipared.....	59
5.3.3 Resultados Electroquímicos para la L-DOPA con un EPC/NTCM.	59
5.3.1 Resultados para el AA con un EPC/NTCM.	61
5.3.2 Resultados para el AU con un EPC/NTCM.	61
5.4 EPC Modificado con Nanotubos de Carbono Multipared tipo Bambú... 63	63
5.4.1 EPC/NTCb con L-Dopa.	63
5.4.2 Ácido Ascórbico.....	69
5.4.3 Ácido Úrico.	72
Capítulo 6	75
Estudios por Voltamperometría de Pulso Diferencial (VDP).....	75
6.1 Señales obtenidas con un EPC para L-DOPA, AA y AU.....	75
6.1.1 L-Dopa con un EPC y EPC/NTCb.	76
6.1.2 Ácido Ascórbico con un EPC y EPC/NTCb.	79
6.1.3 Ácido Úrico con un EPC y EPC/NTCb.	81
Capítulo 7	86
Modificación de Electroodos de pasta de carbono con una película polimérica de βCD.	86
7.1 L-Dopa.	92
7.3 Ácido Úrico.	98
7.3 Determinaciones Simultáneas con VDP	102
7.3.1 Determinación simultánea con β CD.	102
7.3.2 Determinación simultanea EPC/M1.	103
7.3.3 Determinación simultanea EPC/M2.	103
CONCLUSIONES	106
Referencias	107
Anexo I Técnicas Electroquímicas	111
Técnicas electroquímicas	111
Caracterización por Voltamperometría Cíclica	111
Voltamperometría de Pulso Diferencial	111
Anexo II Procesos de Transferencia de Masa	113
Anexo III.....	114
Resultados Obtenidos para el EPC/NTCM.....	114
L-Dopa	114
Ácido Úrico	116
Ácido Ascórbico	118
ANEXO IV	120

Ciclodextrinas	120
-----------------------------	------------

Lista de Abreviaturas

μ	Micro
A	Amperes
A	Área
AA	Ácido Ascórbico
Acl	Acetilcolina
AU	Ácido Úrico
B	Ordenada al origen
C	Concentración
CA	Cronoamperometría
cm	Centímetros
D	Coefficiente de difusión
DA	Dopamina
E	Potencial
E°	Potencial formal
EGC	Carbón vítreo
E_{pa}	Potencial de pico anódico
E_{pc}	Potencial de pico catódico
F	Constante de Faraday
HOPG	Grafito pirolítico altamente orientado
I	Corriente
i_p	Corriente de pico
i_{pa}	Corriente de pico anódico
i_{pc}	Corriente de pico catódico
ITs	Interferentes
k°	Constante de velocidad heterogénea
L	Litros
L-DOPA	L-Dopa
m	Mili
M	Molar
min	Minutos
mV	Milivolts
N	Número de electrones
NT	Nanotubo
NTC	Nanotubos de Carbono
NTCb	Nanotubos de Carbono tipo Bambú
NTCM	Nanotubos de pared múltiple
NTCPS	Nanotubos de pared simple
NTs	Neurotransmisores
p	Pendiente
Pk	Parkinson
pKa	Constantes de acidez
R	Constante de los gases ideales
S	Segundos

sat	Saturado
SNC	Sistema Nervioso Central
T	Temperatura
V	Velocidad de barrido de potencial
V	Volts
VC	Voltamperometría cíclica
VDP	Voltamperometría diferencial de pulsos
A	Coefficiente de energía transferida
β CD	Beta Ciclodextrina
Σ	Desviación estándar

Lista de Tablas

Capítulo 2

Tabla 2.1. Determinación electroquímica de L-DOPA con electrodos modificados con NTCM y películas poliméricas.

Capítulo 3

Tabla 3.1. Valores de las constantes de acidez reportadas para diferentes analitos [39, 42, 46].

Capítulo 4

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos calculados para la L-DOPA con un EPC.

Tabla 4.2. Resultados de los parámetros analíticos, obtenidos para la L-DOPA con un EPC.

Tabla 4.3. Parámetros analíticos obtenidos de la curva de calibración de la Figura 4.12.

Tabla 4.4. Resultados de los parámetros analíticos obtenidos para AU, en un EPC

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos para un EPC 0.1 M NaCl (pH 7), con los analitos.

Capítulo 5

Tabla 5.1. ΔE_p obtenidos para la L-DOPA con el EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb.

Tabla 5.2. Potenciales obtenidos (E_{pa}) de los VC, con EPC, EPC/NTCM, EPC/NTCb para el AA y AU.

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos calculados para la L-DOPA con un EPC y EPC/NTCM.

Tabla 5.4. Parámetros analíticos obtenidos para la L-DOPA con un EPC/NTCM (Anexo 3).

Tabla 5.5. Parámetros analíticos obtenidos con un EPC/NTCM para el AA.

Tabla 5.6. Parámetros analíticos obtenidos con un EPC/NTCM para el AU.

Tabla 5.7. Comparación del proceso de transferencia de masa para la L-DOPA con un EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb.

Tabla 5.8. Parámetros cinéticos calculados para la L-DOPA con un EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb.

Tabla 5.9. Parámetros analíticos obtenidos para la L-DOPA en dos sistemas EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb.

Tabla 5.10. Parámetros analíticos obtenidos para el AA con un EPC/NTCb.

Tabla 5.11. Comparación de parámetros analíticos obtenidos para el AU, para tres sistemas diferentes EPC/NTCM y EPC/NTCb.

Capítulo 6

Tabla 6.1. Parámetros analíticos calculados para la L-DOPA con un EPC y EPC/NTCb.

Tabla 6.2. Parámetros analíticos obtenidos por VDP con un EPC y EPC/NTCb para el AA.

Tabla 6.3. Parámetros Analíticos obtenidos por VDP con un EPC y EPC/NTCb para el AU.

Capítulo 7

Tabla 7.1. Comparación de los Potenciales de la L-DOPA, AA, AU con un EPC/ β CD y EPC/NTCb.

Tabla 7.2. Potenciales de pico anódico catódico obtenidos para a L-DOPA con los diferentes electrodos.

Tabla 7.3. ΔE_p obtenidos para la L-DOPA con los electrodos modificados.

Tabla 7.4. Intervalo de velocidades para un sistema controlado por la adsorción, obtenidas para el AU con un EPC/ β CD, EPC/M1 y EPC/M2.

Lista de Figuras

Capítulo 1

Figura 1.1. Principales alotropías del Carbono.

Figura 1.2. Tipos de Nanotubos de Carbono a) pared simple, b) pared múltiple.

Figura 1.3. Representación esquemática de las estructuras variantes de NTC.

Figura 1.4. Micrografías obtenidas por Microscopía electrónica de transmisión, Nanotubos tipo Bambú [14].

Figura 1.5. Voltamperogramas obtenidos con un GC en 1 M H_2SO_4 velocidad de barrido 25mVs^{-1} a) en ausencia de NTCb, b) en presencia de NTCb, reportado por Shanmugam y col [14].

Figura 1.6 Grupos químicos en los extremos de nanotubos abiertos [2].

Capítulo 2

Figura 2.1. Figura 2.1. Ruta metabólica de las Catecolaminas [27].

Figura 2.2. Estructura química del ácido ascórbico.

Figura 2.3. Estructura química del AU.

Capítulo 3

Figura 3.1. Diagrama de zonas de predominio lineal para la L-DOPA, AA, AU.

Figura 3.2. Representación del EPC.

Figura 3.3. Voltamperograma cíclico típico realizando 15 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1500 a -500mV, para el sistema: EPC/ 0.007 M β -CD, 1 M HClO_4 , a una v de 100mVs^{-1} .

Figura 3.4. Ejemplo del montaje de una celda electroquímica típica de tres electrodos.

Capítulo 4

Figura 4.1. VC para los sistemas: EPC/0.1 M de NaCl pH 7 mM L-DOPA, para $x=0$ (----) y $x=0.03\text{mM}$ L-DOPA (—) a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1} .

Figura 4.2. Mecanismo de Oxidación de L-DOPA [28].

Figura 4.3. Familia de voltamperogramas cíclicos para un EPC/ 0.1 M NaCl (pH 7), 0.11 mM L-DOPA con un a diferentes velocidades de barrido: 20 - 500mVs^{-1} .

Figura 4.4. Relación i_p vs $v^{0.5}$ obtenidos de VC de la Figura 4.3 para la intensidad de pico a) anódico y b) catódico.

Figura 4.5. Relación $(-i_{pc}/i_{pa})$ vs v , obtenidas a partir de los VC mostrados en la Figura 4.3.

Figura 4.6. Relación entre el potencial E_p , anódico (○) y catódico (●) en función del $\ln v$, obtenido a partir de los VC de la Figura 4.3.

Figura 4.7. Variación $\ln i_p$ en función de $(E_p - E^\circ)$ para los procesos anódico (○) y catódico (●), con su ajuste lineal.

Figura 4.8. a) Familia de Voltamperogramas cíclicos del sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7) a diferentes concentraciones de L-DOPA de 0.003 mM – 0.11 mM, $v = 50$ mVs⁻¹ b) Curva de calibración i_{pa} vs [L-DOPA].

Figura 4.9. Voltamperogramas cíclicos para un EPC/0.1 M NaCl (pH 7) con mM de AA, x=0 (—), con x=0.1 (—), $v = 50$ mVs⁻¹.

Figura 4.10. Mecanismo de oxidación irreversible del Ácido Ascórbico [57].

Figura 4.11. a) Familia de voltamperogramas cíclicos de un sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7), 0.10 mM AA, a diferentes velocidades de barrido: 20-500 mVs⁻¹, b) Comportamiento lineal de i_{pa} en función a la $v^{0.5}$.

Figura 4.12. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para un EPC/ 0.1 M NaCl (pH 7), en un intervalo de concentración de AA de 0.003 mM – 0.1 mM de AA para un, $v = 50$ mVs⁻¹, b) curva de calibración i_{pa} vs. [AA].

Figura 4.13. Voltamperogramas cíclicos del sistema: EPC/0.01 M NaCl (pH 7) con mM de AU donde x=0 (—) y x= 0.09 AU (—), a 50 mVs⁻¹.

Figura 4.14. Mecanismo de Oxidación de ácido úrico [1].

Figura 4.15. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7), 0.13 mM AU a diferentes velocidades de barrido: 20 -500 mVs⁻¹, b) Comportamiento lineal de i_{pa} en función a la $v^{0.5}$.

Figura 4.16. a) Familia de voltamperogramas para el sistema: EPC/0.1 M NaCl pH 7, variando la [AU] 0.005 -0.009 mM, $v = 50$ mVs⁻¹ b) curva de calibración i_{pa} vs [AU].

Figura 4.17. Voltamperograma cíclico en un sistema: EPC/0.1 M NaCl pH 7 con 0.04 mM L-DOPA, 0.09 mM AA y 0.09 mM AU, $v = 50$ mVs⁻¹.

Capítulo 5

Figura 5.1. Grupos químicos en los extremos de nanotubos abiertos [2].

Figura 5.2. Voltamperogramas cíclicos para los sistemas, a) EPC (—), EPC/NTCM (—) b) EPC/NTCb (—) en 0.1M NaCl pH 7, $\nu=50 \text{ mVs}^{-1}$.

Figura 5.3. Limpieza electroquímica en un sistema para un EPC (—), EPC/NTCM (—) y EPC/NTCb (—) en 0.1 M NaCl (pH 7), 10 ciclos continuos, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Figura 5.4. Comparación de VC, para los sistemas EPC (---), EPC/NTCM (...), EPC/NTCb (—), en 0.1 M NaCl pH 7 para 0.1 mM de a) L-DOPA, b) AA, c) AU, $\nu=50 \text{ mVs}^{-1}$.

Figura 5.4 (bis) Voltamperograma cíclico en un sistema: EPC/0.1 M NaCl pH 7 con 0.04 mM L-DOPA, 0.09 mM AA y 0.09 mM AU, $\nu=50 \text{ mVs}^{-1}$.

Figura 5.5. Familia de voltamperogramas para un sistema EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7) a diferentes velocidades de barrido de potencial 20 mVs^{-1} - 500 mVs^{-1} .

Figura 5.6. Voltamperogramas cíclicos EPC/ 0.1 M NaCl (pH 7) ambos a 0.1 mM de L-DOPA para, EPC/NTCM (...) y EPC/NTCb (línea continua), ambos a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

Figura 5.7.a) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido 20 - 500 mVs^{-1} , en el sistema: EPC/NTCb en 0.1 M NaCl (pH 7) con 0.1 mM de L-DOPA, b) $i_{pa} \text{ vs } \nu^{0.5}$ (•), $i_{pc} \text{ vs } \nu^{0.5}$ (o).

Figura 5.8. Relación $(-i_{pc}/i_{pa}) \text{ vs } \nu$, obtenidas a partir de los VC mostrados en la Figura 5.7a.

Figura 5.9. Relación entre el potencial E_p , anódico (•) y catódico (•) en función del $\ln \nu$, obtenido a partir de los VC de la Figura 5.7a.

Figura 5.10. Variación $\ln i_p$ en función de $(E_p - E^\circ)$ para los procesos anódico (•) y catódico (•), con su ajuste lineal.

Figura 5.11. a) Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos con un EPC/NTCb, en 0.1 M NaCl (pH 7) [L-DOPA] de 0.003 – 0.11 mM, $\nu=50 \text{ mVs}^{-1}$, b) curva de calibración $i_{pa} \text{ vs } [\text{L-DOPA}]$.

Figura 5.12. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema: EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7), 0.09 mM AA a diferentes velocidades de barrido: 20 - 500 mVs^{-1} , b) Comportamiento lineal de i_{pa} en función a la $\nu^{0.5}$.

Figura 5.13. a) Voltamperogramas cíclicos para el sistema EPC/NTCb 0.1 M NaCl pH 7 [AA] 0.003 – 0.10 mM, $\nu=50 \text{ mVs}^{-1}$, b) Curva de calibración $i_{pa} \text{ vs } [\text{AA}]$.

Figura 5.14. a) Familia de voltamperogramas cíclicos de un EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7), 0.13 mM AU, a diferentes velocidades de barrido: 20-500 mVs⁻¹, b) Comportamiento lineal de i_{pa} en función a la $v^{0.5}$.

Figura 5.15. a) Familia de voltamperogramas cíclicos EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7) al variar la [AU] de 0.003 – 0.12 mM, $v=50$ mVs⁻¹, b) Curva de calibración i_p vs [AU].

Capítulo 6

Figura 6.1. Voltamperogramas de pulso diferenciales para los sistemas: EPC / 0.1 M NaCl (pH 7), (—) 0.09mM [L-DOPA], (—) 0.09mM [L-DOPA] + 0.03mM [AU], (—) 0.09mM [L-DOPA] + 0.03mM [AU] + 0.03mM [AA], $v=50$ mVs⁻¹.

Figura 6.2. a) Familia de voltamperogramas de pulso diferencial para el sistema: EPC/0.1M NaCl (pH 7) variando la [L-DOPA] 0.03 – 0.11 mM, $v= 50$ mVs⁻¹ b) Curva de calibración i_p vs [L-DOPA].

Figura 6.3. Voltamperogramas de pulso diferencial para los sistemas: a) EPC (—) b) EPC/NTCb (—), 0.1 M NaCl (pH 7) a 0.03 mM L-DOPA $v=50$ mVs⁻¹.

Figura 6.4. a) Familia de voltamperogramas de pulso diferencial para el sistema: EPC/NTCb 0.1M NaCl (pH 7), a diferentes [L-DOPA] 0.03 – 0.11 mM, $v= 50$ mVs⁻¹ b) curva de calibración i_p vs [L-DOPA].

Figura 6.5. a) Familia de voltamperogramas de pulso diferenciales para el sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7), variando [AA] de 0.003 – 0.067 (mM), $v=50$ mVs⁻¹. b) curva de calibración i_p vs [AA].

Figura 6.6. Voltamperogramas de pulso diferencial para el sistema: EPC (—) y EPC/NTCb (—), 0.1 M NaCl (pH 7) [AA] 0.03 mM, $v=50$ mVs⁻¹.

Figura 6.7. Familia de voltamperogramas de pulso diferencial de un EPC/NTCb 0.1M NaCl (pH 7) [AA] 0.03 mM – 0.11 mM, $v= 50$ mVs⁻¹. Falta b) Curva de calibración i_p vs [AA].

Figura 6.7. Familia de voltamperogramas de pulso diferencial de un EPC/NTCb 0.1M NaCl (pH 7) [AA] 0.03 mM – 0.11 mM, $v= 50$ mVs⁻¹. Falta b) Curva de calibración i_p vs [AA].

Figura 6.8. Familia de voltamperogramas diferenciales de pulso obtenidos con un EPC/0.1M NaCl pH 7 [AU] 0.03 – 0.1 mM $v= 50$ mVs⁻¹.b) Curva de calibración i_p vs [AU].

Figura 6.9. Voltamperogramas de pulso diferencial para los sistemas: a) EPC (—) y b) EPC/NTCb (—)/ 0.1 M NaCl (pH 7), 0.03 mM AU.

Figura 6.10. a) Familia de voltamperogramas de Pulso diferencial con un EPC/NTCb, 0.1M NaCl pH 7 [AU] 0.03 – 0.1 (mM) $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, b) Curva de calibración i_p vs [AU].

Figura 6.11. Voltamperogramas de pulso diferencial para los sistemas: EPC (—) y EPC/NTCb (—), en 0.1 M NaCl (pH 7), 0.1 mM [L-DOPA] y 0.03 mM [AA].

Figura 6.12. Voltamperograma de pulso diferencial para un sistema: EPC/NTCb en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.1 mM L-DOPA y 0.03 mM AA.

Capítulo 7

Figura 7.1 Representación esquemática de la modificación del EPC a) M1, b) M2.

Figura 7.2. a) Voltamperograma cíclico típico a) realizando 15 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1500 a -500mV, para el sistema: EPC/ 0.007 M β CD, 1 M HClO_4 , a una v de 100 mVs^{-1} , b) Respuesta de la Polimerización de β CD 15 ciclos continuos 100 mVs^{-1} , sobre EPC/NTCb, c) Respuesta de la Polimerización de β CD/NTCb sobre EPC, 15 ciclos continuos 100 mVs^{-1} .

Figura 7.3 Relación Q [μA] vs número de ciclos.

Figura 7.4. Voltamperograma cíclico obtenido con un EPC/ β CD en 0.1 M de NaCl pH 7, con 0.18 mM de AA, 0.09 mM de AA y AU, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Figura 7.5. a) Familia de voltamperogramas para los sistemas: EPC/ β CD, 0.1 M NaCl (pH 7), $x = 0.1 \text{ mM}$ a diferentes velocidades de barrido: 20 -500 mVs^{-1} , a) $x = \text{L-DOPA}$ b) Comportamiento lineal de i_p en función a la v , c) $x = \text{AA}$ d) Comportamiento lineal de i_p en función a la v , e) $x = \text{AU}$, f) Comportamiento lineal de i_p en función a la v .

Figura 7.6. Familia de voltamperogramas cíclicos para un EPC/ β CD (•••), EPC/M1 (—) EPC/M2 (—), 0.1 M NaCl al variar la [L-DOPA] 0.003-0.11 mM, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Figura 7.7. Curvas de Calibración i_{pa} vs [L-DOPA], a) EPC/ β CD, b) EPC/M1 (Δ) y EPC/M2 (\bullet).

Figura 7.8. a) Familia de voltaperogramas cíclicos para un a) EPC/M1 y c) EPC/M2 ambos en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.1 mM L-DOPA al variar la velocidad de barrido de 20-50 mVs^{-1} , c y d (Ajuste i_p vs v) para cada electrodo respectivamente

Figura 7.9. Relación ($|i_{pc}|/i_{pa}$) vs v , obtenidas a partir de los voltamperogramas cíclicos variando la velocidad de barrido.

Figura 7.10. Familia de voltamperogramas cíclicos para un EPC/ β CD (—), EPC/M1 (—) EPC/M2 (—), 0.1 M NaCl al variar la [AU] 0.003-0.12 mM, $v = 50$ mVs⁻¹, b) Curvas de calibración i_p vs [AU], β CD (Δ), M1 (\bullet), M2 (O).

Figura 7.11. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para un a) EPC/M1 y c) EPC/M2 ambos en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.1 Mm AU al variar la velocidad de barrido de 20-50 mVs⁻¹, c y d (Ajuste i_p vs v) para cada uno de los electrodos respectivamente.

Figura 7.12. a) Voltamperogramas diferenciales de pulso para un EPC/ β CD en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.09 mM AA (---) y AU (—), b) Familia de voltamperogramas diferencial de pulso con una concentración fija 0.09 mM de AA y AU y variando 0.003-0.09 mM de L-DOPA.

Figura 7.13. a) Voltamperogramas diferenciales de pulso para un EPC/M1 en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.09 mM AA (---) y AU (—), b) Familia de voltamperogramas diferencial de pulso con una concentración fija 0.09 Mm de AA y AU y variando 0.003-0.09 mM de L-DOPA.

Figura 7.14. a) Voltamperogramas de pulso diferencial para un sistema: EPC/M2 en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.09 mM AA (---) y AU (—), b) Familia de voltamperogramas diferencial de pulso con una concentración fija 0.09 Mm de AA y AU y variando 0.003-0.09 mM de L-DOPA.

Figura 7.15. Curvas de calibración de los voltamperogramas diferenciales de pulso obtenidos de las Figuras 7.15, 7.16 y 7.17 a) EPC/ β CD b) EPC/M1 y c) EPC/M2.

Resumen

Los Nanotubos de Carbono Tipo Bambú, son nanoestructuras con una forma peculiar que favorecen la transferencia electrónica en sistemas electroquímicos. Debido a los grupos funcionales presentes a lo largo de su estructura disminuyen su hidrofobicidad en comparación con los nanotubos de carbono multipared. Reportes en la literatura indican el uso de éstos en el desarrollo de biosensores, sin embargo no se encuentra el reporte de la utilización de los Bambús en la superficie de los electrodos, sin una parte biológica.

Es por ello, que en este trabajo se lleva a cabo el estudio electroquímico con electrodos de pasta de carbono modificados con nanotubos tipo bambú, para moléculas que presentan actividad redox y que son de suma importancia para el cuerpo humano, una de ellas es la Levodopa, la cual se sabe es el precursor de los principales neurotransmisores como: Dopamina, Noradrenalina; además de ser administrada al cuerpo humano como tratamiento del Parkinson (Deficiencia de Dopamina en el cerebro), así como de sus principales interferentes que son el ácido ascórbico y ácido úrico.

Los experimentos se realizaron empleando técnicas como voltamperometría cíclica y de pulso diferencial para la determinación de parámetros cinéticos y analíticos, los cuales son favorecidos por la presencia de los nanobambus en la superficie del electrodo.

Objetivo

Estudiar el comportamiento de un electrodo de pasta de carbono modificado con nanotubos de carbono tipo bambú con y sin β CD para la determinación de analitos de interés biológico.

Objetivos particulares

- Caracterizar electroquímicamente L-Dopa, ácido ascórbico y ácido úrico con un electrodo de pasta de carbono
- Modificar el electrodo de pasta de carbono con nanotubos de carbono tipo bambú
- Caracterizar electroquímicamente la L-Dopa ácido ascórbico y ácido úrico con el electrodo modificado con los nanotubos de carbono tipo bambú
- Calcular parámetros electrocinéticos para la L-Dopa con el electrodo sin modificar y modificado.
- Realizar estudios por voltamperometría de pulso diferencial para cada la L-Dopa, ácido ascórbico y ácido úrico con ambos electrodos
- Construir curvas de calibración para la obtención de parámetros analíticos como sensibilidad, límite de cuantificación y límite de detección para los sistemas planteados
- Modificar el electrodo de pasta de carbono con una película polimérica de β ciclodextrina y nanotubos de carbono tipo bambú
- Realizar la determinación de la L-Dopa en presencia de ácido ascórbico y ácido úrico con los sistemas planteados

Introducción

Actualmente los materiales nanoestructurados han aportado una revolución científica ya que presentan propiedades diferentes a los materiales en una escala mayor, debido a que tienen una mayor relación área superficial /volumen. En especial los nanomateriales a base de carbono como los nanotubos de carbón han sido utilizados en el desarrollo de sensores electroquímicos puesto que poseen excelentes propiedades eléctricas y mecánicas. Un caso muy particular son los Nanotubos de Carbono tipo Bambú (NTCb), los cuales han sido empleados en el desarrollo de biosensores electroquímicos dado que son biocompatibles, poseen gran conductividad eléctrica y aceleran la transferencia electrónica en procesos oxidación-reducción [3]. En especial los NTCb no han sido utilizados en sensores electroquímicos para la detección de moléculas de interés biológico como la L-Dopa (L-DOPA), el Ácido Ascórbico (AA) y el Ácido Úrico (AU).

La L-DOPA así como sus principales interferentes (AA y AU), han sido determinadas por métodos cromatográficos, espectrofotométricos, fluorométricos y electroanalíticos, estos últimos con una ventaja debido a que pueden ser aplicables “*in-situ*”, mediante el uso de dispositivos portátiles acoplados a sensores electroquímicos. Los sensores electroquímicos proporcionan información acerca de las transformaciones químicas que presenta un determinado analito, para ello, el uso de electrodos juega un papel importante en estos dispositivos, ya que se busca que sean contruidos con materiales de bajo costo, que sean reutilizables y que presenten selectividad ante las moléculas de interés, entre otras. Un sensor que reúne estas características es el electrodo de pasta de carbono el cual presenta una fácil construcción, su superficie puede ser renovada con facilidad y su porosidad permite la adherencia de agentes modificantes para mejorar la selectividad y favorecer la transferencia electrónica.

Es por ello que en este trabajo se muestra el estudio electroquímico de un electrodo de pasta de carbono modificado con NTCb para conocer su respuesta a L-DOPA, AA y AU, y lograr su determinación simultánea.

Capítulo 1

Introducción

1.1 Características e importancia del Carbono.

El carbono es uno de los elementos más antiguos y fascinantes de nuestra era; su etimología deriva del *griego* carbonis ó *latín* carbón (negro), y se considera el cuarto elemento más abundante sobre la tierra, lo cual es resultado de la distintiva configuración electrónica del átomo de carbono y los enlaces covalentes estables que puede formar. Dentro de la tabla periódica se localiza en el grupo 4A, cuenta con cuatro electrones de valencia, encontrados en la capa más externa que se involucran en un sinnúmero de reacciones químicas [4]. Entre sus características físicas, el carbono se puede describir como un sólido a temperatura ambiente, es un no metal el cual se sabe participa en la formación de moléculas que forman parte del aire que respiramos, además de encontrarse en el cuerpo humano formando moléculas orgánicas como la celulosa, glucosa, vitaminas etc. Debido a su gran importancia, la comunidad científica ha desarrollado numerosas investigaciones sobre este fascinante elemento.

La alotropía es una propiedad atractiva para algunos elementos, ya que permite a éstos presentar diferentes estructuras moleculares sin cambiar su estado físico, el cual depende de las condiciones de formación. El carbono es uno de los elementos con más alotropías; entre las más conocidas se encuentran el grafito, diamante, grafeno y el buckminsterfullereno (Figura 2.1) cuyo descubrimiento, atrajo un gran interés y un número infinito de investigaciones debido a su uso potencial, encontrando así una nueva forma alotrópica los Nanotubos de Carbono (NTC), reportados por primera vez en 1991 por Suma Ijima [5].

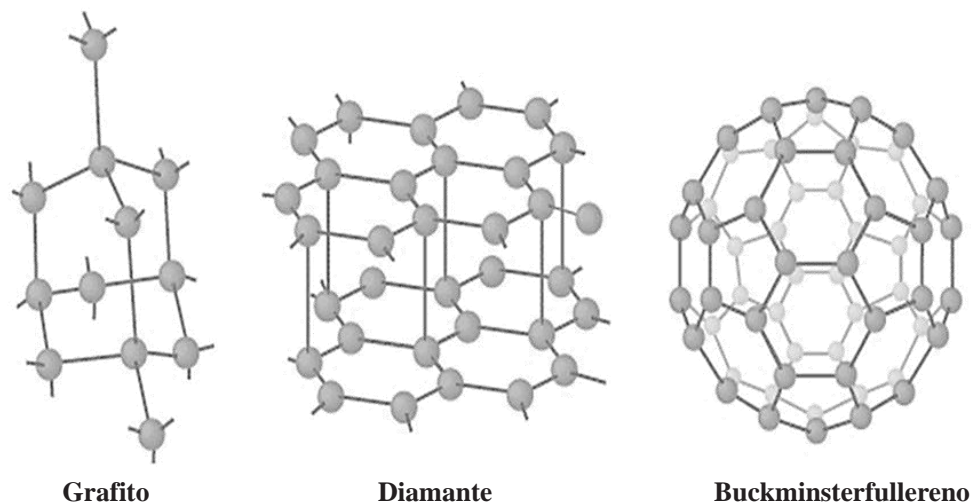


Figura 2.1. Principales alotropías del Carbono.

1.2 Nanotubos de Carbono (NTC).

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos en 1991 por Ijima [5] quien observó las nanoestructuras empleando grafito mientras realizaba investigaciones en un microscopio electrónico; este descubrimiento permitió el hallazgo de otras formas alotrópicas como los fullerenos [6]. Los NTC presentan excelentes propiedades mecánicas y eléctricas debido a su tamaño nanométrico, nombre que se atribuye considerando un tamaño entre 1nm - 100nm. Dentro de sus características se sabe que su estructura 1D, la cual indica que está en una dirección, presentan una hibridación intermedia entre sp^2 y sp^3 lo que permite la formación de hexágonos combinados con pentágonos a largo de una red, por lo que se podría describir un NTC como una lámina de grafeno enrollada en forma concéntrica, la cual puede estar cerrada de un extremo y dar la apariencia de la mitad de un fullereno, o abierto del extremo [7]. Existen dos clasificaciones principales de estas estructuras: los Nanotubos de pared múltiple (NTCM) y los Nanotubos de pared simple (NTCPS) [8]. La diferencia entre ambos es la cantidad de capas enrolladas en su estructura como se ejemplifica en la Figura 1.2.

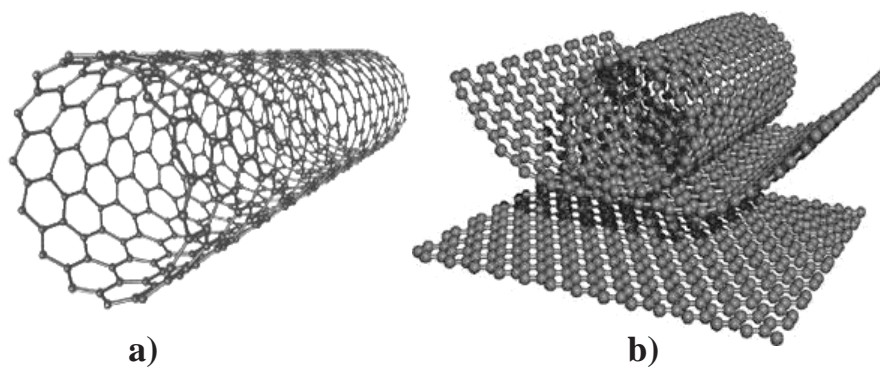


Figura 1.2. Tipos de Nanotubos de Carbono a) pared simple, b) pared múltiple.

Estos materiales presentan propiedades electrónicas, mecánicas y morfológicos superiores sobre otros materiales, atribuidas principalmente al número de capas presentes en su estructura, la manera en que está enrollado y el diámetro. Debido a sus características, desde su descubrimiento han sido empleados en distintas áreas de aplicación, tales como almacenamiento de hidrógeno, soportes catalíticos, reforzamiento de materiales, celdas solares, sensores electroquímicos, entre otros. Dependiendo de su utilidad, se requiere que las nanoestructuras cuenten con alta pureza, la cual se controla con el método de síntesis. A continuación, se mencionan los principales métodos de síntesis para los NTC [9,10]:

- 1.- Método de Arco.
- 2.- Vaporización por láser.
- 3.- Crecimiento en fase Vapor.

En la mayoría de los casos, los NTC generados durante estas síntesis requieren una purificación posterior a su fabricación, es decir, la separación de NTC de otras formas indeseables producidas durante dicha síntesis, esto debido a que son producidas morfologías con diámetros diferentes o la combinación de NTCPS y NTCM, por este motivo es que se continuamente se desarrollan nuevas estrategias y formas de elaboración.

En particular, durante la obtención de NTCM se han identificado variaciones morfológicas que se producen en un NT, como nanofibras, nanotubos en estructura “*fish-bone*” (huesos de pescado), honey, octopus y tipo bambú (NTCb) esquema representado en la Figura 1.3. Estos últimos, han sido objeto de investigación en los años recientes, por su forma peculiar y las aplicaciones potenciales que pueden tener en distintas disciplinas [11,12].

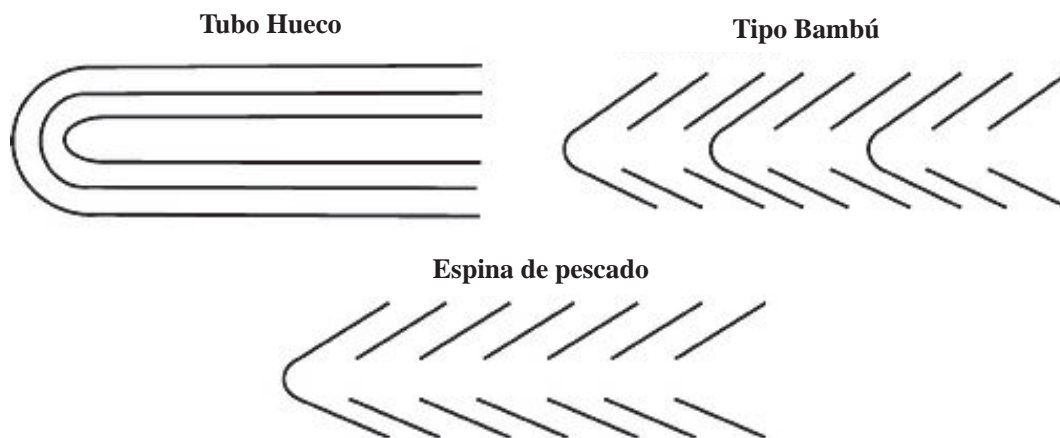


Figura 1.3. Representación esquemática de las estructuras variantes de NTC.

Los NTCM, se sabe presentan aglomeraciones debido a su carácter hidrofóbico [13], lo cual en ciertas aplicaciones resulta indeseable; sin embargo, recientemente se han sintetizados NTCb, a partir de pirólisis en estado sólido con materiales con Ru (III), como catalizador, obteniendo NTCb de carácter hidrofílico [14].

1.3 Nanotubos de Carbono tipo Bambú.

Denominados así por su forma parecida a un bambú (Figura 1.4), fueron observados por primera vez a través de un microscopio en 1980 por Audier, pero no fue hasta años posteriores donde distintos grupos de investigación mostraron interés por dar a conocer las propiedades y aplicaciones de estas nanoestructuras.

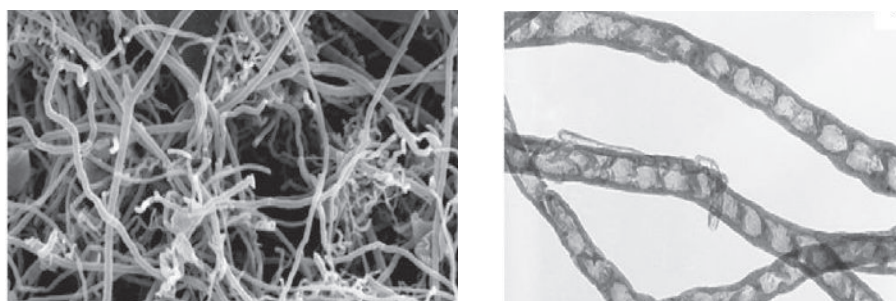


Figura 1.4. Micrografías de nanotubos tipo bambú obtenidas por microscopía electrónica de transmisión [15].

Similares en estructura a los NTCM, los bambús poseen diámetros de 30 nm, con una longitud que alcanza pocos nanómetros y compartimentos huecos a lo largo de la estructura, los cuales generalmente se encuentran a una distancia regular de 70 nm entre

cada uno [16]. Cada compartimento cuenta con poco más de 10 láminas de grafito, que hacen atractivo a los bambús como conductores eléctricos por los múltiples sitios activos que se pueden tener en cada segmento [17].

1.3.1 Propiedades de los Nanotubos de Carbono tipo Bambú.

Se han realizado muy pocos estudios para la determinación de las propiedades de estas estructuras, sin embargo, estudios teóricos han concluido que son estructuras estables y endotérmicas [18].

Los métodos de obtención de los bambús son muy similares a los NTC convencionales, sin embargo, se busca desarrollar procedimientos con menores tiempos de elaboración, así como mayores eficiencias en la obtención de nanoestructuras con la forma deseable. Algunos de los métodos de obtención de NTCb son los siguientes: pirólisis en estado sólido [19],[20] , síntesis de alta temperatura con polímeros como precursores [15], funcionalización no covalente, entre otras .

La producción de estas estructuras, trajo consigo el estudio de sus aplicaciones en especial de estudios electroquímicos. En este sentido Shanmugam y col. en 2006 [14] propusieron la síntesis de estas estructuras y con la ayuda de técnicas de caracterización como análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia de infrarrojo (IR) y voltamperometría cíclica (VC) corroboraron la existencia de grupos funcionales a base de oxígeno en la superficie de los bambús. En la Figura 1.5 se observa dos voltamperogramas cíclicos con un electrodo de carbón vítreo (GC) en 1 M de H_2SO_4 , donde la línea solida corresponde a la presencia de los NTCb en la disolución, mientras que la línea horizontal corresponde a la disolución en ausencia de éstos. La aparición de las señales A y A', se asocian a la protonación/desprotonación de la quinona / hidroquinona, grupos funcionales activos presentes en la superficie de éstas, además de asociarle el carácter hidrofílico al desorden de planos del carbón grafitico, analizados con la ayuda de técnicas como Raman.

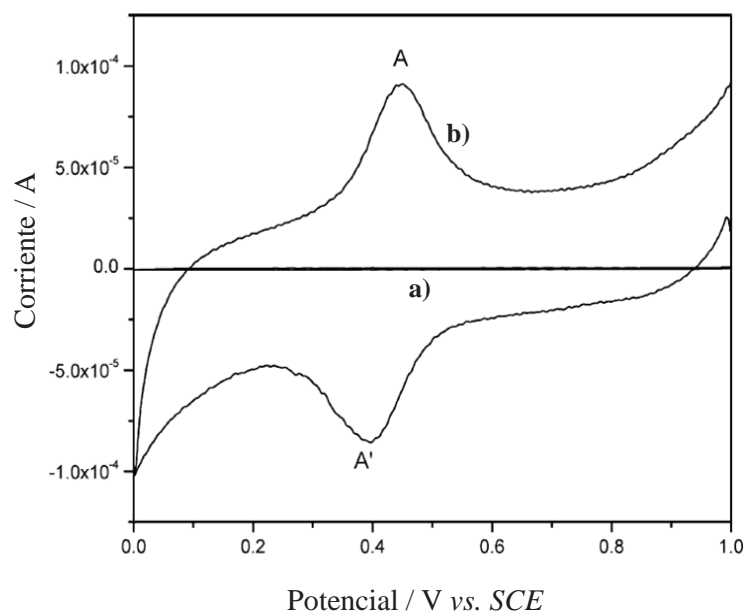


Figura 1.5. Voltamperogramas obtenidos con un GC en 1 M H_2SO_4 velocidad de barrido 25mVs^{-1} a) en ausencia de NTCb, b) en presencia de NTCb, reportado por Shanmugam y col [14].

Los resultados antes mencionados sobre la presencia de estos grupos funcionales ya han sido reportados en la literatura [2] para los NTCM, sin embargo sólo son encontrados en los extremos de la estructura[21], a diferencia de los NTCb que por sus características se sabe que estos grupos pueden estar presentes a lo largo de toda la estructura, haciéndolos más atractivos para distintas investigaciones [22]. En la Figura 1.6 se muestran los posibles grupos funcionales que pueden estar presentes en los NT y que son proporcionadas a estos por los distintos métodos de funcionalización.

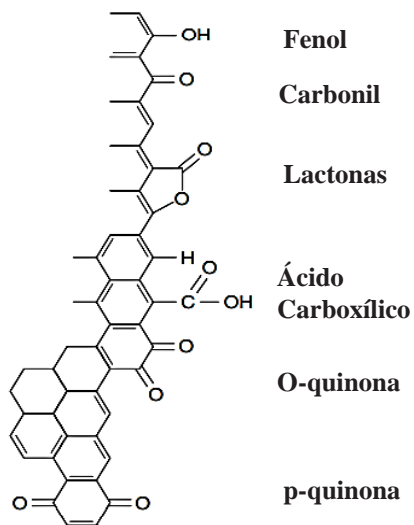


Figura 1.6 Grupos químicos en los extremos de nanotubos abiertos [2].

Por las características descritas de los NTCb, éstos se han empleado en distintas disciplinas para aplicaciones como electrodos de baterías de ion-Litio con largo ciclo de vida capacitores [23] y recientemente como biosensores [24,25, 22].

Capítulo 2

Neurotransmisores

En 1921 Otto Loewi estudió el comportamiento de la frecuencia cardiaca en ranas, hallazgo que proporcionó la base del conocimiento acerca de cómo se comunican las neuronas. Posteriormente el descubrimiento del microscopio de transmisión permitió a los científicos conocer la sinapsis (comunicación entre dos o más neuronas). Para llevar a cabo esta comunicación son necesarias biomoléculas denominadas neurotransmisores (NTs), los cuales se encargan de transmitir mensajes a distintas zonas del sistema nervioso central (SNC), cuyo funcionamiento principal es controlar la transmisión neuronal. Se han descrito por lo menos 50 tipos de sustancias que pueden actuar como transmisores, sin embargo, se han clasificado estas biomoléculas en 3 grupos principales [26]:

Grupo 1: Transmisores peptídicos: conformados por cadenas cortas de aminoácidos, encargados en la respuesta del estrés, estimulan la unión entre madre e hijo, ayudan a regular la ingesta de alimentos entre otras.

Grupo 2: Gases transmisores: gases sintetizados cuando son requeridos, para difundir a través de la pared celular y activar los músculos de las paredes intestinales, dilatar los vasos sanguíneos en las regiones encefálicas permitiendo que estas reciban más sangre.

Grupo 3: Transmisores de moléculas pequeñas: siendo éstos los primeros neurotransmisores identificados, están formados por moléculas que se ingiere en la dieta diaria, por lo que sus niveles se relacionan con alimentación.

Dentro del Grupo 3, existe una clasificación adicional comenzando por la acetilcolina (Acl), el grupo de los aminoácidos como la Histamina, el grupo de las aminas dividido en indolaminas como la Serotonina y las catecolaminas donde su principal representante es la Dopamina (DA). Una característica importante del grupo de las aminas es que todas son sintetizadas por la misma vía bioquímica (Figura 2.1), involucrando la aparición de la tirosina, un aminoácido encontrado en los alimentos, la cual es convertida a L-Dopa gracias a la enzima tirosina hidroxilasa.

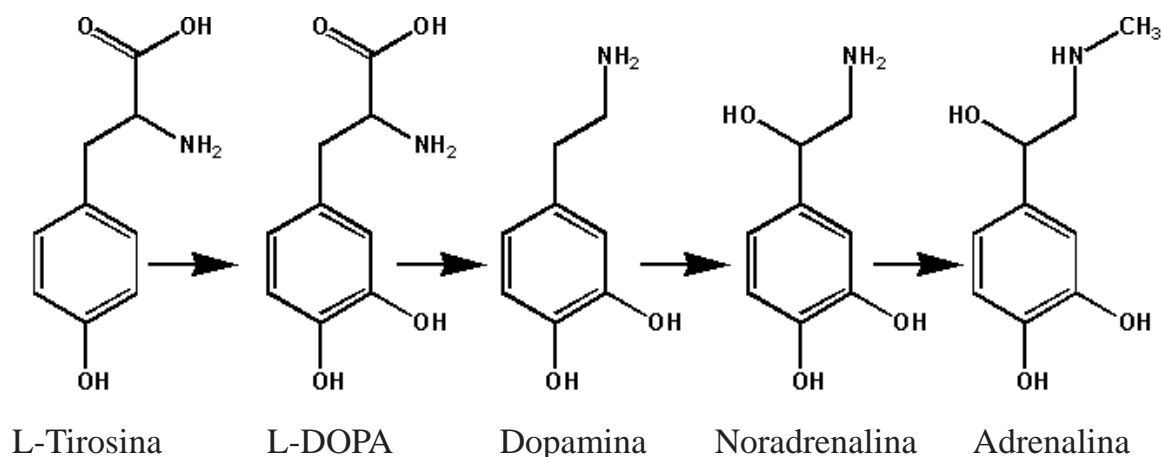


Figura 2.1. Ruta metabólica de las Catecolaminas [27].

La 3,4 dihidroxifenilalanina o mejor conocida como Levodopa (L-DOPA) es un aminoácido (presente en frutas y legumbres), aislado por primera vez en 1913, es un sólido cristalino blanco, poco soluble en agua (aproximadamente 5mg /ml) [29]. Antiguamente se consideraba como una molécula inactiva biológicamente; fue hasta años posteriores donde estudios de farmacocinética determinaron que ésta causaba efectos como la hiperglucemia y la disminución de la presión sanguínea en el cuerpo humano.

La L-DOPA es metabolizada principalmente en el tracto gastrointestinal, en esta etapa, una gran cantidad de ésta es degradada, debido a que se descarboxila en el intestino, hígado y riñones, provocando que solo una pequeña cantidad llegue hasta el torrente sanguíneo en forma intacta [28].

La conversión de L-DOPA a DA es de suma importancia, ya que es el sustrato inicial de la ruta metabólica de las catecolaminas (Dopamina, Noradrenalina, Adrenalina), por medio de la acción enzimática fuera del sistema nervioso central, es importante señalar que la deficiencia de estas catecolaminas pueden provocar trastornos neurodegenerativos.

En 1938 Holtz [30], propuso a este aminoácido como tratamiento de una de las enfermedades que más aquejan a la sociedad, el mal del Parkinson (Pk), la L-DOPA es administrada oralmente al organismo debido a que puede atravesar la barrera hematoencefálica para así convertirse en DA; el aminoácido siempre se administra en conjunto con inhibidores periféricos como la Carbidopa la cual evita su degradación para lograr el efecto terapéutico deseado.

A pesar de ser el principal tratamiento contra esta enfermedad , éste solo minimiza los efectos causados, debido a que la discinesia (presencia de movimientos anormales o involuntarios del cuerpo) persiste [31].

Algunos de los efectos secundarios presentes al suministrar una cantidad elevada de este aminoácido al organismo es la presencia de agresión, alucinaciones, depresión, entre otros (efectos gastrointestinales y cardiovasculares); la L-DOPA no convertida en dopamina en el sistema nervioso central es desechada a través de la orina.

Con la finalidad de que se cumpla la administración de la cantidad adecuada en las tabletas, se han utilizado técnicas para su determinación, en donde destacan los métodos cromatográficos de alta resolución, espectrofotométricos, electroforéticos, entre otros.

En los últimos años las técnicas electroquímicas han sido una alternativa a la determinación de moléculas de interés biológico debido a que presentan ciertas ventajas sobre las anteriores, tal como menores tiempos de determinación, determinaciones *in-situ* etc. Para llevar a cabo esta técnica es fundamental que moléculas de interés presenten actividad redox, las mediciones son realizadas en dispositivos denominados celdas electroquímicas (reacciones no espontáneas para lo cual se requiere el uso de energía eléctrica para poder llevar a cabo una reacción química), las cuales se componen de dispositivos denominados electrodos (interfaz entre un conductor eléctrico y un conductor iónico) [32], siendo los más utilizados en los últimos años los electrodos de oro, platino, electrodos, carbón vítreo etc. Los electrodos de pasta de carbono presentan ventajas sobre los anteriores pues su ventana de potencial de trabajo es amplia, son reutilizables ya que su superficie es renovable con facilidad y su elaboración es sencilla, además de presentar un menor costo para su adquisición.

Es por ello que distintos grupos de trabajo, han utilizado electrodos EPC y GC modificados con NTCM y películas poliméricas para la determinación de L-DOPA simultáneamente con otros NTs o en presencia de moléculas denominadas interferentes. A continuación, en la Tabla 2.1 se presentan algunos trabajos reportados, que servirán de referencia para la comparación de los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo.

Tabla 2.1. Determinación electroquímica de L-DOPA con electrodos modificados con NTCM y películas poliméricas.

Electrodo	Modificación	Interferentes	pH	Técnicas	Límite de Detección / μ M	Año/ Referencia
GC	-NTCM -Poli-pirrol Dopado con Hierro	AA	7	VC	0.1	(2009) [33]
GC	-NTCM -Quitosano	Serotonina	7	VC VDP	6	(2010) [35]
EPC	-Poli (metil naranja)	AU AA	5	VC VDP	3.7	(2012) [37]
GC	-NTCM -Poli (4-metil-orto-feniladeamina)	AA	7	VC VDP	0.1	(2014) [38]
EPC	-Esferas TiO_2 NTCM -Poli -ácido aspártico	AA	6	VC VDP CA	0.105	(2015) [36]
GC	-NTCM -Poli (3-metileno)	Benzarecida	7	DPV	10.3	(2017) [34]

Dónde: GC (electrodo de carbón vítreo), CA (cronoamperometría), EPC (electrodo de pasta de carbono), NTCM (nanotubos de carbono multipared), AA ácido ascórbico, AU (ácido úrico), VC (voltamperometría cíclica), VDP (Voltamperometría de pulso diferencial). Referencias [33, 34, 35, 36, 37, 38]

2.1 Interferentes.

Los interferentes (ITs) en determinaciones electroquímicas se pueden definir como especies que presentan una actividad redox en potenciales cercanos a las especies de interés, en este sentido, los principales (ITs) en la determinación de L-DOPA son AA y AU.

El AA o mejor conocido como Vitamina C, posee como principal aportación biológica la de ser un antioxidante natural, es decir, retarda el envejecimiento de las células. Su estructura química se presenta en la Figura 2.2.

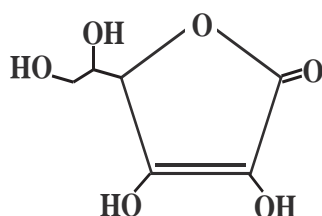


Figura 2.2. Estructura química del ácido ascórbico.

Esta vitamina es una de las más estudiadas, sus características químicas principales es ser un sólido incoloro, inodoro, soluble en agua y se sabe tiene dos constantes de acidez (pK_a) uno en 4.1 y otro en 11.9 [39]. Presenta un mecanismo redox irreversible, cuyo potencial de oxidación está en 500 mV cuando se utiliza un electrodo de trabajo de pasta de carbono y un electrodo de referencia de $Ag/AgCl_{sat.}$ [40]. Además, debido a sus propiedades antioxidantes y antiinflamatorias, es utilizado como aditivos en medicamentos, alimentos y también en la industria cosmética, adicionalmente de encontrarse de forma natural en frutas de consumo común en la dieta de los seres humanos, como fuente de vitamina [41].

Por su parte, el Ácido Úrico es catalogado como un ácido dibásico débil que presenta insolubilidad en medios ácidos, (Figura 2.3) y cuenta con dos valores de pK_a reportados en la literatura en valores de 5.5 y 9.8 [42]. Este ácido es obtenido a partir de la degradación de las purinas (adenina y guanina), es producido principalmente en el hígado y riñones y es desechado principalmente en la orina, aunque en ésta se encuentra en pequeñas cantidades, además de estar presente en la sangre donde podría causar problemas físicos al

encontrarse en niveles de hiperucemia (exceso de AU en la sangre), ya que puede ser cristalizado por el riñón y formar cálculos renales provocando una enfermedad que lleva por nombre “gota”, así como también puede depositarse en articulaciones causando dolor, inflamación e impotencia funcional [43].

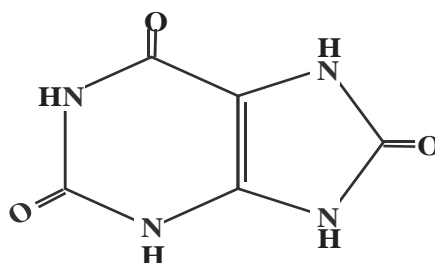


Figura 2.3. Estructura química del ácido úrico.

Dado que las moléculas presentadas en esta sección son de suma importancia para el correcto funcionamiento del cuerpo humano y para la detección de enfermedades neurodegenerativas, es relevante el desarrollo de métodos para su determinación y cuantificación. En este sentido en la literatura es reportado el traslape de señales para la L-DOPA, AA, AU así como para moléculas con un comportamiento similar al de la L-DOPA como la DA. Este traslape de señales se da usando electrodos de pasta de carbono y electrodos de carbón vítreo [44,45].

Es por ello que en este trabajo, se presenta el uso de electrodos de pasta de carbono sin modificar y modificados con NTCM, NTCb y β CD los cuales aportarán una alternativa para llevar a cabo estas determinaciones simultáneas y permitirán conocer el comportamiento de las moléculas en presencia de las nanoestructuras peculiares, sin contar con un aporte biológico el cual alarga el tiempo de las modificaciones, tal como lo se ha reportado en la literatura para moléculas similares.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1 Material y Equipo.

- Potenciostato-Galvanostato Autolab 30.
- Potenciostato-Gavanostato Autolab 100.
- Potenciómetro.
- Electrodo de platino.
- Electrodo de Ag/AgCl sat.
- Electrodo de Pasta de Carbono.
- Balanza analítica.
- Micropipetas.

3.2 Reactivos.

- NaCl (Merck 99.5%).
- NaOH (Merck 99.0%).
- HCl (Merck 1.19 g/mL, 37%).
- Polvo de Grafito (Johnson Matthey 1 pm, 99.9%).
- Aceite Mineral (Fluka, mineral oil for IR-spectroscopy, $\delta=0.85\text{g/cm}^3$).
- Nanotubos de Carbono Multipared (Sigma Aldrich diámetro 0.5 x 6-9 nm, longitud 5 μm , Pureza > 95%)
- Nanotubos de Carbono tipo Bambú (Nanolab 95%, diámetro 30 nm, longitud 1-5 micrómetros).
- β -Ciclodextrina (Sigma-Aldrich 97 %).
- Ácido Ascórbico (grado analítico).
- Ácido Úrico (grado analítico).
- L-Dopa (grado analítico Sigma-Aldrich 98%).

3.3 Condiciones experimentales.

Para fijar el pH de trabajo se toman en consideración las constantes de acidez de las moléculas de interés. En la Tabla 3.1 se muestran los valores de pK_a reportados en la literatura de las especies a estudiar, los cuales permiten saber que especie predomina en un intervalo de pH.

Tabla 3.1. Valores de las constantes de acidez reportadas para diferentes analitos [39,42,46].

Analito	pK_{a1}	pK_{a2}	Referencia
Ácido Ascórbico	4.1	11.9	[39]
Ácido Úrico	5.5	9.8	[42]
Levodopa	2.3	-	[46]

Con estos valores se construyen los diagramas de zonas de predominio lineal para cada una de las especies, las cuales se muestran en la Figura 3.1. Con base en éstos se fijó un pH de trabajo en 7, debido a que en ese valor se garantiza el predominio de las especies LD^- , AU^- y AA^- .

La caracterización electroquímica de la L-DOPA, AA y AU, requiere la construcción del electrodo de trabajo.

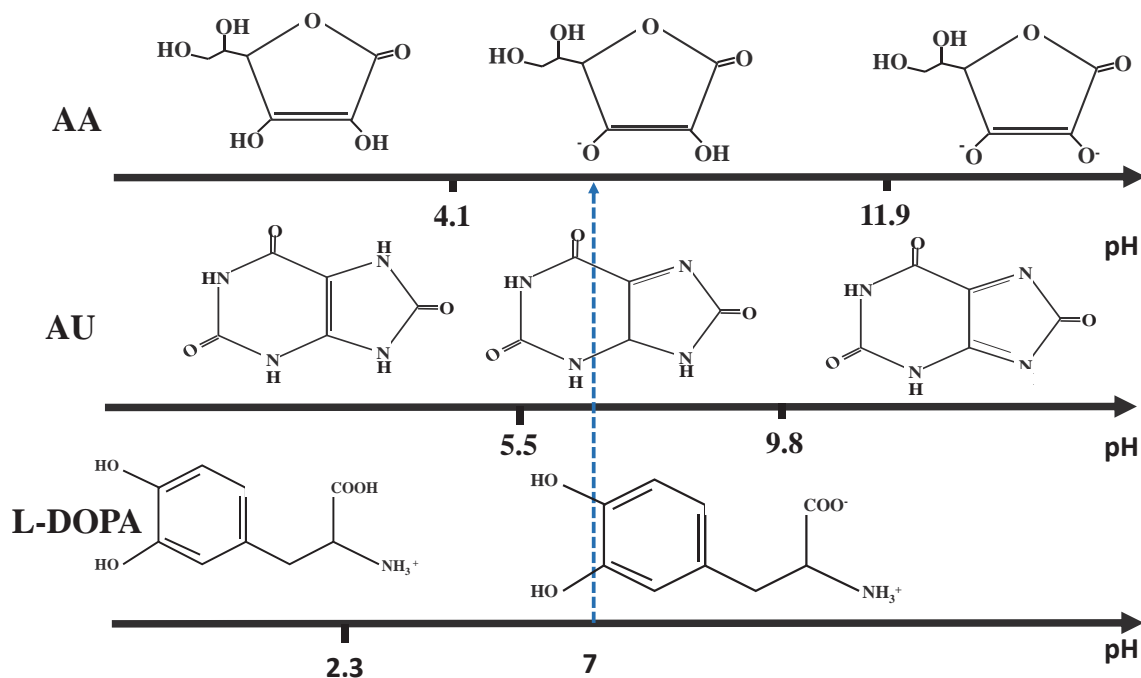


Figura 3.1. Diagrama de zonas de predominio lineal para la L-DOPA, AA, AU.

3.4 Construcción del EPC.

Para construir el electrodo de pasta de carbono, se sigue la metodología propuesta por Martínez y col. [47]: primero se mezcla grafito y nujol en una proporción 1:1, hasta obtener una pasta homogénea; enseguida se introduce en un contenedor de plástico, compactándola perfectamente con un émbolo a fin de evitar burbujas de aire (ver Figura 3.2) y finalmente se le inserta un dispositivo de cobre para establecer el contacto eléctrico.



Figura 3.2. Representación del EPC.

3.4.1 Modificación del EPC con NTCM.

Para la modificación del EPC con NTCM (EPC/NTCM) se propone la metodología propuesta por Morales y col. [48], la cual consiste en dispersar 4 mg de NTCM en 1 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados. La suspensión formada se coloca en agitación en una parrilla eléctrica durante 5 minutos, una vez pasado este tiempo, se toma una alícuota de la dispersión formada y 1 gota se coloca sobre la superficie del electrodo, posteriormente para evaporar el exceso de agua de la superficie del electrodo, se coloca en un horno eléctrico a 50 °C por 15 min.

3.4.2 Modificación de EPC con NTCb.

La modificación del EPC con NTCb, (EPC/NTCb), consiste en dispersar 100 µl de NTCb en 500 µl de agua desionizada; la mezcla formada se agita por 5 min, se toma una alícuota de 20 µl y se coloca sobre el EPC. Pasado este tiempo, y con la finalidad de evaporar el agua de la superficie del electrodo, se coloca en una estufa a 60° por 10 min.

3.4.3 Modificación de EPC con Beta Ciclodextrina (βCD).

La modificación del EPC con βCD (EPC/βCD), se realiza polimerizando la βCD sobre el EPC tal como lo reporta Roa y col. [49]. Para ellos se prepara una solución 0.007 M de βCD en 0.1 M HClO₄ y se realiza un VC iniciando con un barrido en sentido anódico en una ventana de potencial 0 a 1500 mV, invirtiendo el barrido posteriormente en sentido catódico hasta una ventana de -500 mV durante 15 ciclos a una velocidad de 100 mVs⁻¹. En la Figura 3.3, se muestra la señal obtenida al finalizar la electropolimerización de la β-CD sobre un EPC siguiendo esta metodología.

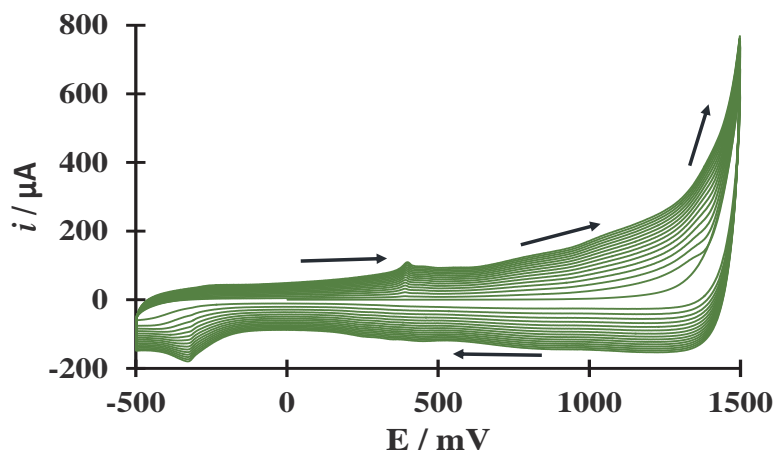


Figura 3.3. Voltamperograma cíclico típico realizando 15 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1500 a -500mV, para el sistema EPC/ 0.007 M β -CD, 1 M HClO_4 , a una v de 100 mVs^{-1} .

3.5 Celda electroquímica.

La caracterización electroquímica se lleva a cabo en una celda típica de tres electrodos: un alambre de platino como contraelectrodo, un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo un EPC, EPC/NTCM, EPC/NTCb y EPC/ β CD según sea el caso (Figura 3.4). Como electrolito soporte se emplea una solución de cloruro de sodio pH 7, todas las disoluciones se preparan en agua desionizada con una resistividad de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$, obtenida en un equipo Millipore.



Figura 3.4. Esquema del montaje de una celda electroquímica típica de tres electrodos.

Capítulo 4

Resultados

Caracterización electroquímica con el EPC.

4.1 Voltamperometría Cíclica.

En este capítulo se describe la caracterización electroquímica de los tres analitos: L-DOPA, AA y AU, para los cuales se muestra la determinación del proceso de transferencia de masa que limita los diferentes sistemas, los picos de oxidación-reducción y algunos parámetros cinéticos, así mismo se muestran los parámetros analíticos de sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación obtenidos de las curvas de calibración.

4.1.1 L-Dopa.

En la Figura 4.1, se presentan los voltamperogramas cíclicos del sistema: EPC/0.1 M de NaCl pH 7 mM de L-DOPA, para $x=0$ (----) y $x=0.03$ mM (—) a una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs^{-1} . Sin L-DOPA (blanco) no se aprecia ninguna señal que pueda interferir con los procesos redox de la L-DOPA; en presencia de analito, línea continua, se observa un pico anódico asociado a la oxidación de L-DOPA a un potencial de 688 mV. Al invertir el potencial de barrido en sentido catódico, se observa un pico asociado a la reducción de la L-DOPA en un potencial -32 mV, se obtiene una separación de picos ($E_{pa}-E_{pc}=\Delta E$) de 720 mV.

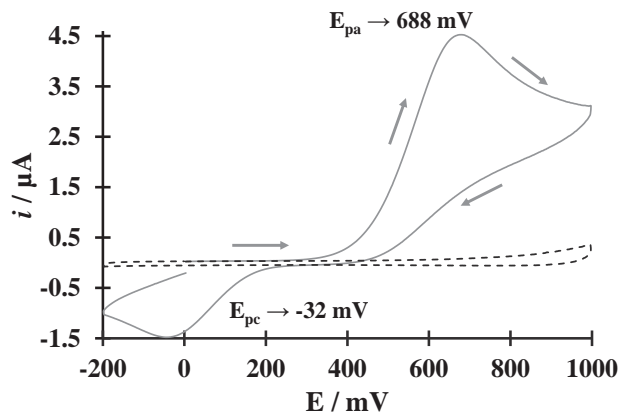


Figura 4.1. VC para los sistemas: EPC/0.1 M de NaCl pH 7 x mM L-DOPA, para $x=0$ (----) y $x=0.03$ mM (—) a una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs^{-1} .

Los picos observados en la Figura 4.1 se asocian a los procesos redox que presenta la L-DOPA de acuerdo a lo reportado por Reddaiah y col. [37] quienes establecen que se trata de un mecanismo no-reversible (pH 7), que se lleva a cabo por la transferencia de $2e^-$ junto con la pérdida de dos protones, como se muestra en la Figura 4.2. Después de la reacción electroquímica que da origen a la Dopaquinona, se presenta una reacción química produciendo ciclodopa; finalmente, dado que ésta última es una especie electroactiva, se da otra reacción electroquímica para obtener el dopacromo, por lo que se tiene un mecanismo Electroquímico-Químico-Electroquímico (EQE).

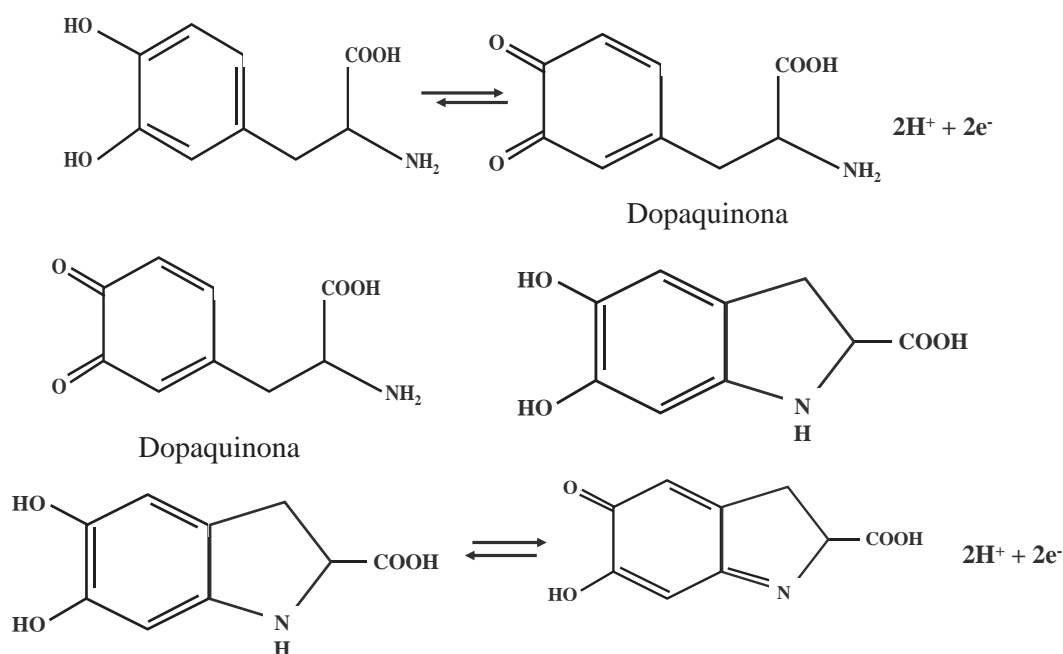


Figura 4.2. Mecanismo de Oxidación de L-DOPA [28].

Con la finalidad de conocer más acerca del comportamiento electroquímico de la L-DOPA, en la Figura 4.3, se muestran los voltamperogramas cíclicos para el sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7), 0.11 mM de L-DOPA, a diferentes velocidades de barrido de potencial (20 - 500 mVs^{-1}), en donde se observa el pico de oxidación asociado a la L-DOPA en 667 mV, para una velocidad de 20 mVs^{-1} . Al incrementar esta velocidad de barrido de potencial se aprecia un desplazamiento de 112 mV en el potencial de pico oxidación.

Al invertir el barrido de potencial, se observa el pico asociado a la reducción de L-DOPA, en un potencial de 10 mV para una velocidad de barrido de potencial de 20 mVs^{-1} . Conforme aumenta esta velocidad, el potencial del pico de reducción se desplaza a potenciales más negativos llegando a un potencial de -100 mV a una velocidad de 500 mVs^{-1} . Para una velocidad de barrido de potencial de 500 mVs^{-1} el ΔE_p de 769 mV de acuerdo con el criterio de Nernst, el cual indica que para un proceso reversible $\Delta E_p = 59 \text{ mV}/n$ [50], donde n es el número de electrones, se concluye que este mecanismo es no-reversible.

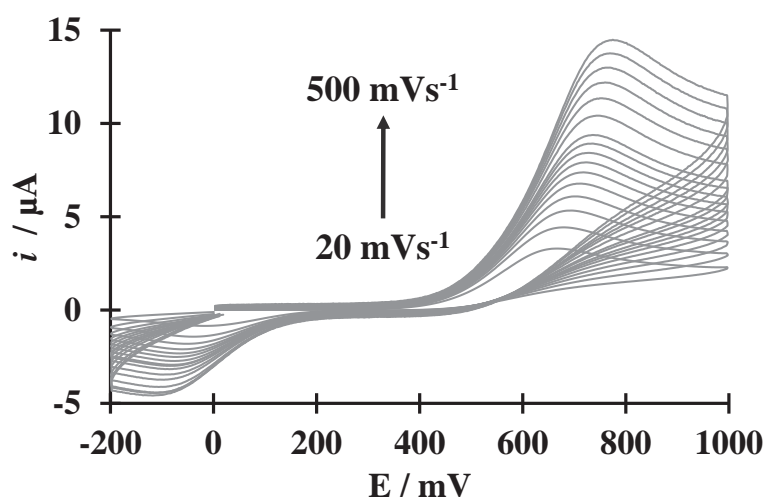


Figura 4.3. Familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema: EPC/ 0.1 M NaCl (pH7), 0.11 mM L-DOPA a diferentes velocidades de barrido: 20 - 500 mVs^{-1} .

Con el fin de conocer el transporte de masa, se construyen las relaciones de i_p vs $v^{0.5}$, de los voltamperogramas cíclicos de la Figura 4.3, tanto para la zona anódica como para la catódica, mostrado en la Figura 4.4a y 4.4b, respectivamente. La expresión matemática que permite conocer si el proceso de transferencia de masa es difusivo, es la ecuación de Randlev-Sevick [51] para sistemas reversibles (Ecuación 4.1) y la ecuación de Randlev-

Sevick modificada (Ecuación 4.2) para irreversibles, la cual presenta una corrección en parámetros cinéticos mostrada en la para estos sistemas.

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{0.5} \quad \text{Ecuación 4.1}$$

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n \left(n_\alpha \alpha^{\frac{1}{2}} \right) A C D^{1/2} v^{0.5} \quad \text{Ecuación 4.2}$$

Donde, i_p es la corriente de pico (anódica o catódica), n el número de electrones, A el área electroactiva, D el coeficiente de difusión, C la concentración y v es la velocidad de barrido de potencial.

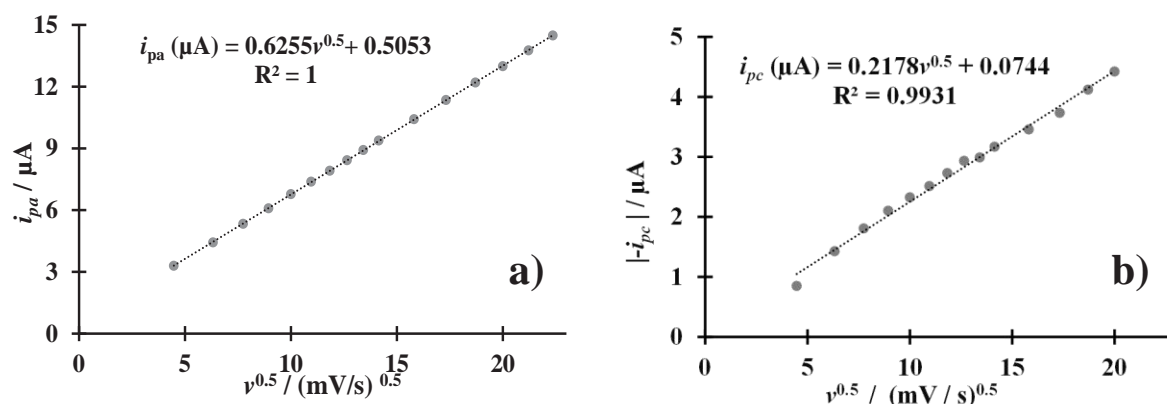


Figura 4.4. Relación i_p vs $v^{0.5}$ obtenidos de los VC de la Figura 4.3 para la intensidad de pico a) anódico y b) catódico.

A partir de las relaciones mostradas en la Figura 4.4a y b, se concluye que el proceso de transferencia de masa que rige al sistema presentado en este capítulo para ambos picos (anódico-catódico), es un sistema no-reversible controlado por la difusión.

Una vez definido el tipo de proceso y el transporte de masa que controla el sistema, se grafica la relación de: $|i_{pc} / i_{pa}|$ vs velocidad de barrido de potencial (Figura 4.5), en donde se observa un valor 0.3 a una $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ y 0.39 a partir de una $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$ manteniéndose constante, con lo que se puede inferir la existencia de una reacción química acoplada, asociada a un nuevo compuesto formado después de la oxidación de la L-DOPA; en la literatura se menciona que se podría formar un compuesto conocido como dopacromo [37].

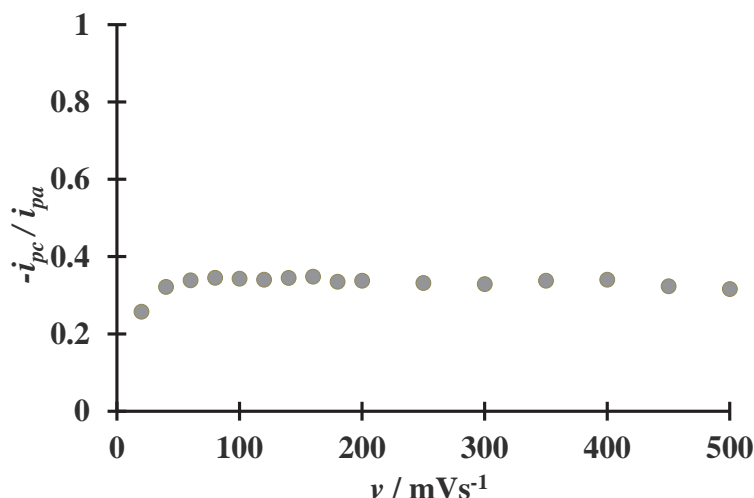


Figura 4.5. Relación $(-i_{pc} / i_{pa})$ vs v , obtenidas a partir de los voltamperogramas cíclicos mostrados en la Figura 4.3.

Para determinar parámetros cinéticos como la constante de velocidad de heterogénea (k°) y el coeficiente de transferencia de carga (α), se sigue la metodología propuesta por Aoki y col.[52], la cual ha sido utilizada para moléculas similares [53]. Las ecuaciones propuestas en esta metodología se muestran a continuación:

$$E_{pa} = E^\circ + m \left[0.78 + \ln \left(\frac{D^{\frac{1}{2}}}{k^\circ} \right) - 0.5 \ln m \right] + 0.5m \ln v \quad \text{Ecuación 4.3}$$

$$m = \frac{RT}{[(1-\alpha)nF]} \quad \text{Ecuación 4.4}$$

$$E_{pc} = E^\circ + m' \left[0.78 + \ln \left(\frac{D^{\frac{1}{2}}}{k^\circ} \right) - 0.5 \ln m' \right] - 0.5m \ln v \quad \text{Ecuación 4.5}$$

$$m' = \frac{RT}{[\alpha n F]} \quad \text{Ecuación 4.6}$$

Donde el E° es el potencial formal para L-DOPA calculado como $((E_{pa} + E_{pc}) / 2)$ con un valor de 0.33V, k° es la constante de velocidad heterogénea, α es el coeficiente de energía transferida y n es el número de electrones transferidos durante la reacción. Mientras que R, T y F corresponden a la constante de los gases ideales, temperatura absoluta y la constante

de Faraday, respectivamente, el valor de D (Coeficiente de Difusión) para la L-DOPA, es tomado de la literatura y es de $7.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [54]. A partir de la Ecuación 4.3 y 4.5, se grafican los E_p (anódico o catódico) vs el $\ln v$, mostrados en la Figura 4.6. De ellos es posible la obtención del valor de k° a partir de la pendiente del ajuste lineal, el cual es de $4.0 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$, siendo equiparable con los reportados en la literatura ($1.2 \times 10^{-3} \text{ cms}^{-1}$ [55] y $3.6 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$ [56]), dicho valor indica así una cinética lenta para esta reacción que corresponde a procesos cuasirreversibles.

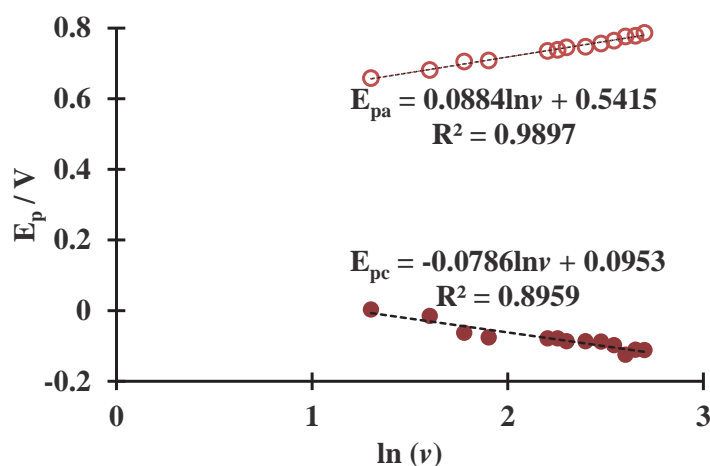


Figura 4.6. Relación entre el potencial E_p , anódico (○) y catódico (●) en función del $\ln v$, obtenido a partir de los VC de la Figura 4.3.

El coeficiente de transferencia de carga (α), se calcula con la ecuación mostrada en la Ecuación (4.7), la cual es linealizada para su análisis al graficar $\ln i_p$ vs $(E_p - E^\circ)$, tanto para la zona anódica como para la zona catódica.

$$i_p = 0.227 F A C_o^* k^\circ \exp[-\alpha f (E_p - E^\circ)] \quad \text{Ecuación 4.7}$$

Donde A es la superficie del área del electrodo, C_o es la concentración y $f = F/RT$, k° es la constante de velocidad heterogénea.

A partir de la ecuación de la recta mostradas en los gráficos 4.7a y 4.7b, la pendiente es utilizada para el cálculo de α , obteniendo un valor de 0.33 corroborando que el mecanismo es cuasirreversible, con este valor es posible calcular el número de electrones transferidos en la reacción con la Ecuación 4.6 obteniendo un valor de 2, el cual es congruente con lo reportado en la literatura [54, 57, 58].

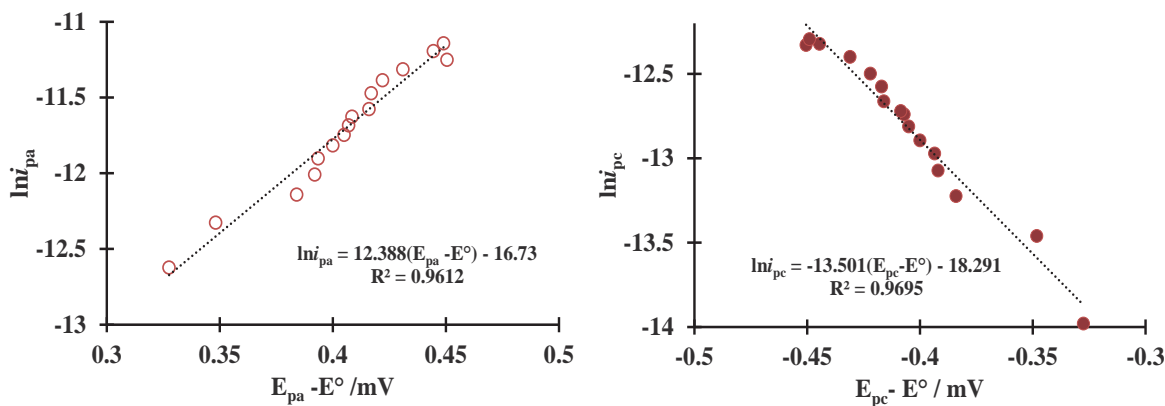


Figura 4.7. Variación $\ln i_p$ en función de $(E_p - E^\circ)$ para los procesos anódico (O) y catódico (•) con su ajuste lineal.

En la Tabla 4.1, se muestran los valores cinéticos obtenidos para 0.11 mM L-DOPA en un sistema: EPC/0.1 M NaCl pH 7.

Tabla 4.1. Parámetros cinéticos calculados para la L-DOPA con un EPC.

Molécula	k° [cms^{-1}]	α	n	D [cm^2s^{-1}]	Proceso
LD	0.003	0.3	2	8.7×10^{-6}	Cusireversible

Una vez caracterizado el sistema electroquímico, se obtienen los parámetros analíticos de límite de detección límite de cuantificación y sensibilidad mediante voltamperometría cíclica.

En la Figura 4.8a se presentan la familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema: EPC/0.01 M NaCl (pH 7) a concentraciones de L-DOPA ([L-DOPA]) de 0.003 mM a 0.11 mM.

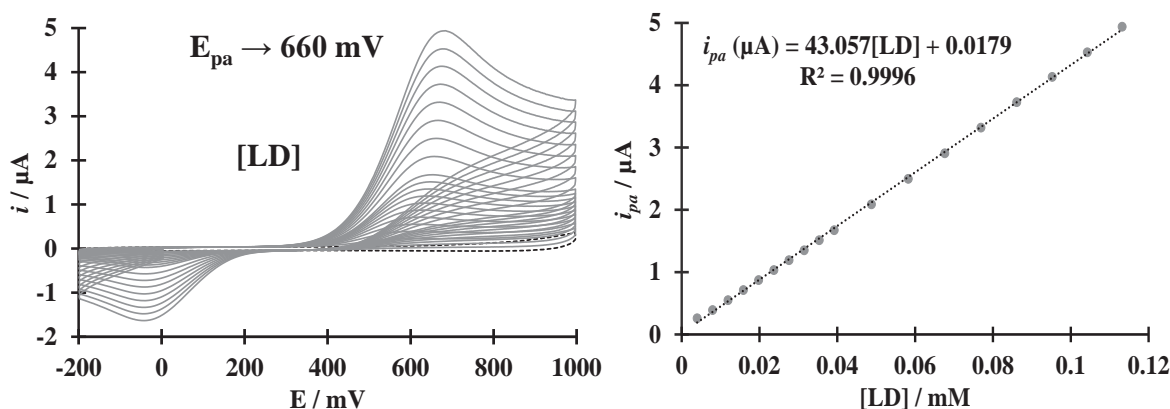


Figura 4.8. a) Familia de voltamperogramas cíclicos del sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7) a diferentes concentraciones de L-DOPA de 0.003 mM – 0.11 mM, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ b) Curva de calibración i_{pa} vs [L-DOPA].

Al graficar i_{pa} vs [L-DOPA], se obtiene la curva de calibración mostrada en la Figura 4.8b. La curva muestra una tendencia lineal, en donde la corriente aumenta en función del incremento de la [L-DOPA], este comportamiento esta descrito por la siguiente relación:

$$i_{pa} (\mu\text{A}) = (43.057 \pm 0.206)(\mu\text{AmM}^{-1}) [\text{L-DOPA}] (\text{mM}) + (0.0179 \pm 0.012) \mu\text{A}$$

con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.9996$.

A partir de la curva de calibración y según la IUPAC [59], la pendiente de esta recta se asocia a la sensibilidad del EPC, mientras que el límite de detección se calcula al multiplicar 3 veces la desviación estándar (σ), más la ordenada al origen (b). El límite de cuantificación se obtiene multiplicando 10 veces (σ) más (b), los cuales son reportados en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Resultados de los parámetros analíticos, obtenidos para la L-DOPA con un EPC.

Electrodo	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	43.057	2.068	6.894	3.9 - 113

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

Una vez realizada la caracterización electroquímica e la L-DOPA con un EPC, se obtiene que su mecanismo cuasirreversible controlado por la difusión, con una reacción química acoplada y con la transferencia de $2e^-$. Se calculó k° y α , cuyos valores son cercanos a los

reportados en la literatura, con los parámetros analíticos las determinaciones se encuentran en el orden de μM , ordenes que son obtenidos con la utilización de otras técnicas como en el caso de la Fluorometría en la cual se reportan valores de límite de detección de $6.8 \mu\text{M}$ [60].

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los interferentes AA y AU a las mismas condiciones que la L-DOPA.

4.1.2 Ácido Ascórbico (AA).

En la Figura 4.10 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} ; el barrido de potencial se inició en sentido anódico como indican en la flechas para el sistema preparado en 0.1 M NaCl (pH 7) para un EPC con $x\text{mM}$ de AA, donde (—) es $x=0$ y (—) $x=0.1$. El VC del sistema sin AA (blanco) no muestra ninguna señal redox, que pueda interferir con la señal del AA. El VC del AA presenta un pico anódico asociado a su oxidación, en un potencial de 550 mV , al invertir el barrido el voltamperograma no muestra un pico en la zona catódica, lo cual indica que el sistema es irreversible, tal como es reportado en la literatura [44, 61].

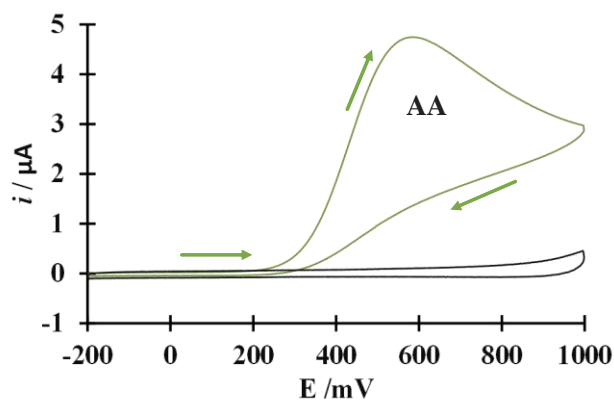


Figura 4.9. Voltamperogramas cíclicos para un EPC/ 0.1 M NaCl (pH 7) con $x\text{mM}$ de AA, $x=0$ (—), con $x=0.1$ (—), $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

De acuerdo a la literatura, el mecanismo de oxidación del AA se da por la transferencia de dos electrones y dos protones formando el ácido dehidroascórbico (Figura 4.10).

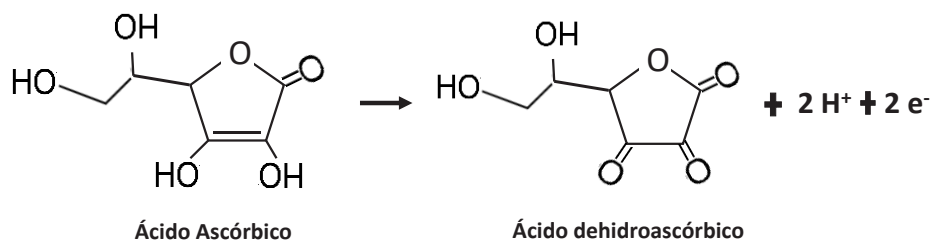


Figura 4.10. Mecanismo de oxidación del ácido ascórbico [61].

En la Figura 4.11a, se muestran los voltamperogramas cíclicos del comportamiento electroquímico del sistema: EPC/ NaCl (pH 7), 0.1 mM AA a diferentes velocidades de barrido de potencial (20 mVs^{-1} - 500 mVs^{-1}). Los VC muestran un pico de oxidación en 468 mV a una velocidad de 20 mVs^{-1} y conforme se aumenta la velocidad de barrido, el potencial de oxidación se desplaza hacia potenciales más positivos llegando hasta 600mV a una velocidad de 500 mVs^{-1} . Dicho desplazamiento es reportado en la literatura, como característico de un proceso irreversible [61].

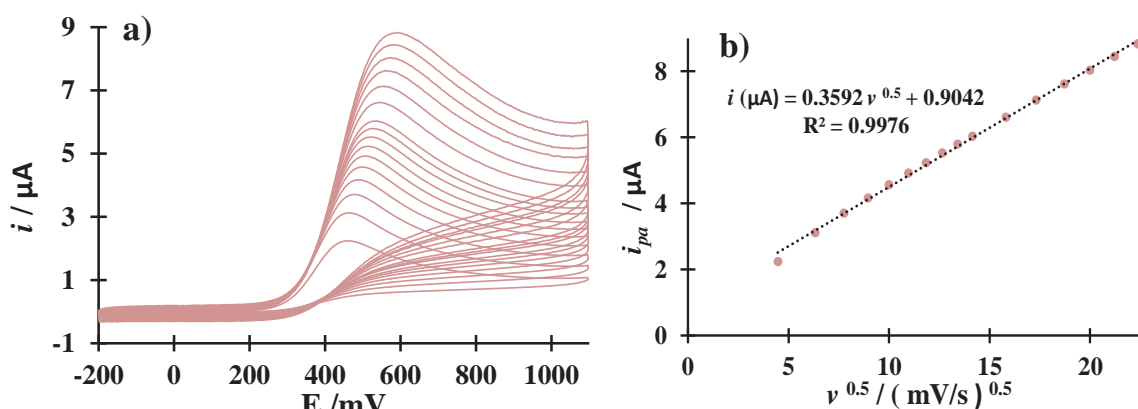


Figura 4.11. a) Familia de voltamperogramas cíclicos de un sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7), 0.10 mM AA, a diferentes velocidades de barrido: $20\text{-}500 \text{ mVs}^{-1}$, **b)** Comportamiento lineal de de i_{pa} en función a la $v^{0.5}$.

La gráfica i_{pa} vs $v^{0.5}$ de la Figura 4.11b, muestra una tendencia lineal, con lo que se concluye a partir de la ecuación de Randlevs-Sevsick, que el transporte de masa para el AA con un EPC ocurre por un proceso de difusión.

En la Figura 4.12a se muestran una familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema EPC/NaCl 0.1 (pH 7), a diferentes concentraciones de AA de 0.003 mM hasta 0.01 mM. En los VC se puede apreciar un pico característico del AA en 580 mV, además de observarse

que la intensidad del pico anódico (i_{pa}) aumenta al incrementar la concentración de AA como lo indica la flecha (negra).

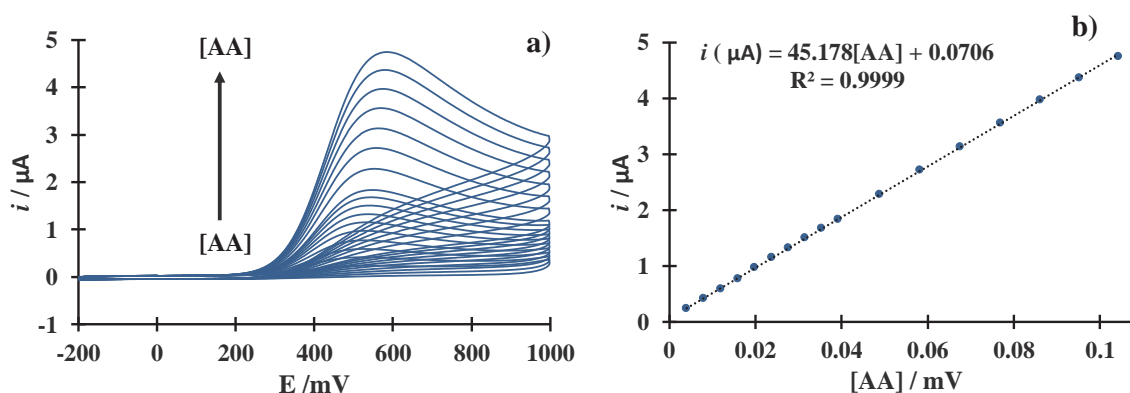


Figura 4.12. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para un EPC/ 0.1 M NaCl (pH 7), en un intervalo de concentración de AA de 0.003 mM – 0.1 mM de AA para un, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, b) curva de calibración i_{pa} vs. [AA].

A partir de los voltamperogramas obtenidos de la variación de la concentración (Figura 4.12), se obtiene la curva de calibración al graficar la i_{pa} en función de la concentración (Figura 4.12b). De igual manera que para el sistema de L-DOPA se calcularon los parámetros analíticos correspondientes, los cuales se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Parámetros analíticos obtenidos de la curva de calibración de la Figura 4.12.

Electrodo	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	45.17 ± 0.12	1.03	3.45	3.9 - 104

*Límite de detección: $3\sigma + b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma + b$

4.1.3 Ácido Úrico.

En la Figura 4.13 se muestran los voltamperogramas cíclicos, obtenidos a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} , el barrido se inició en sentido anódico como indican en las flechas para el sistema 0.1 M NaCl (pH 7) con x mM de AU en un EPC donde (—) $x = 0$ y (—) $x = 0.09$. El VC del sistema sin AU (blanco) no muestra ningún pico, por lo tanto, cualquier variación, en la respuesta obtenida en forma de corriente de pico anódico (i_{pa}), se asociará directamente a la especie a estudiar. El VC del AU, presenta un pico anódico asociado a su

oxidación, en un potencial de 636 mV, al invertir el barrido, el voltamperograma no muestra un pico en la zona catódica asociado a la reducción, lo cual nos indica que el sistema se comporta como un proceso irreversible, tal como lo reporta la literatura [62].

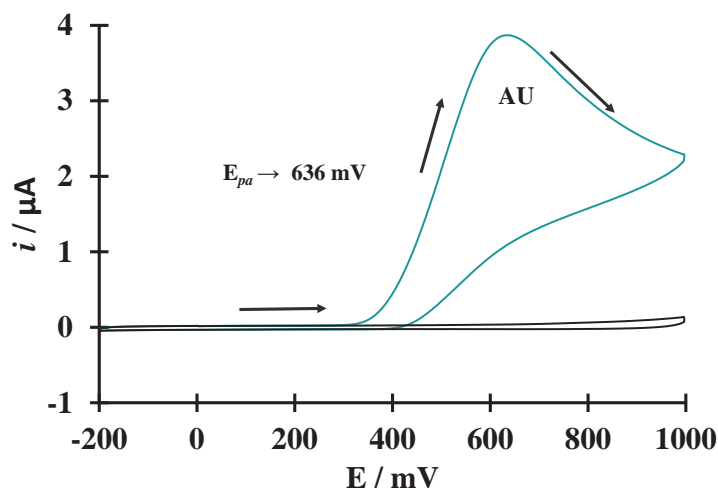


Figura 4.13. Voltamperogramas cíclicos del sistema: EPC/0.01 M NaCl (pH 7) con x mM de AU donde $x=0$ (—) y $x=0.09$ AU (—), a 50 mVs^{-1} .

De acuerdo a la literatura, el mecanismo de oxidación del AU se da por la transferencia de dos electrones y dos protones, la Figura 4.14, muestra el mecanismo que describe la oxidación del AU.

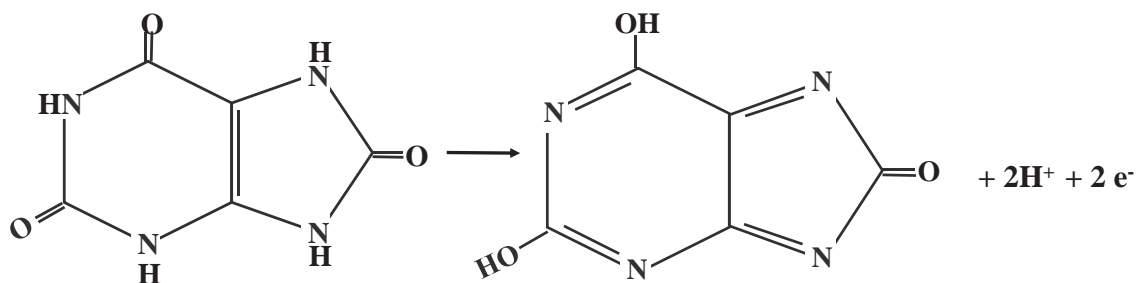


Figura 4.14. Mecanismo de Oxidación de ácido úrico [1].

Para la determinación del transporte de masa, se sigue la misma metodología utilizada para la L-DOPA y AA. En la Figura 4.15, se muestran los voltamperogramas cíclicos del sistema EPC/ 0.13 mM AU y 0.1 M NaCl (pH 7) a diferentes velocidades de barrido, que van de 20 mVs^{-1} a 500 mVs^{-1} . Los VC muestran un pico de oxidación asociado al AU en un potencial de 599 mV a una velocidad de 20 mVs^{-1} ; conforme se aumenta la velocidad de barrido, el potencial de oxidación se desplaza hacia potenciales más positivos llegando

hasta 801 mVs^{-1} . Así mismo se observa que al aumentar la velocidad de barrido existe un aumento de i_{pa} .

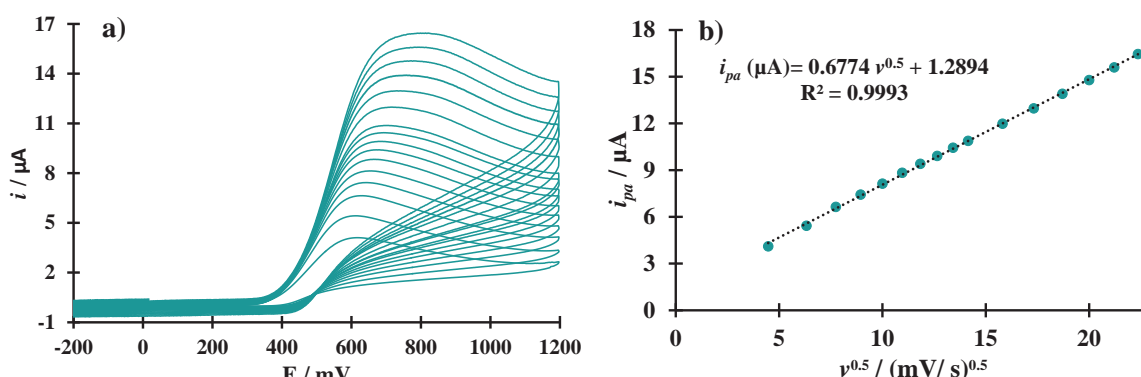


Figura 4.15. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7), 0.13 mM AU a diferentes velocidades de barrido: 20 -500 mVs^{-1} , b) Comportamiento lineal de i_{pa} en función a la $v^{0.5}$.

En la Figura 4.15b, se muestra que la relación i_{pa} vs $v^{0.5}$ tiene una tendencia lineal, concluyendo que el transporte de masa para este sistema ocurre por un proceso de difusión, al igual que con la L-DOPA y AA.

En la Figura 4.16a se muestran los voltamperogramas cíclicos para el sistema 0.1 M NaCl (pH 7) para un EPC al realizar una variación de la concentración de AU en el rango de 0.005 a 0.009 (mM), observando que al aumentar la [AU] aumenta la intensidad de corriente del pico anódico en un potencial de 636 mV.

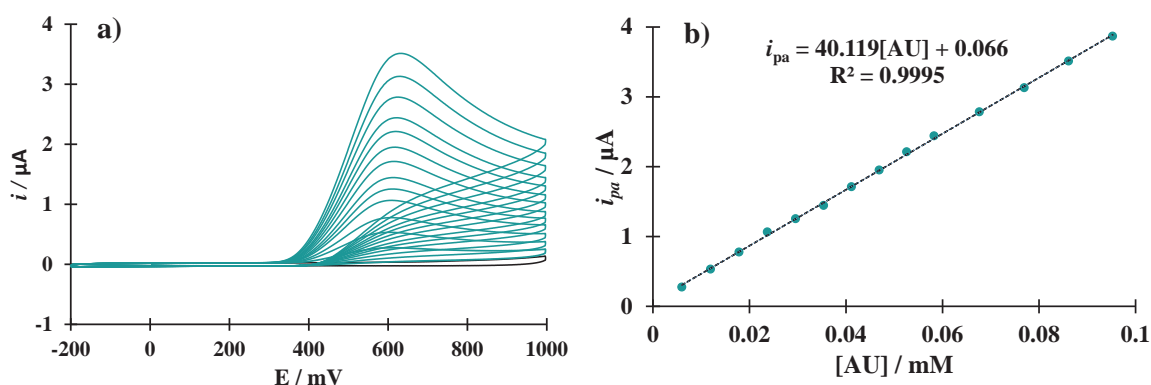


Figura 4.16. a) Familia de voltamperogramas para el sistema: EPC/0.1 M NaCl pH 7, variando la [AU] 0.005 -0.009 mM, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$ b) curva de calibración i_{pa} vs [AU].

A partir de la curva de calibración mostrada en la Figura 4.16b, es posible la determinación de los parámetros analíticos obtenidos para este sistema (Tabla 4.4).

Tabla 4.4. Resultados de los parámetros analíticos obtenidos para AU, en un EPC

Electrodo	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	40.11	2.01	6.70	5.98-95.23

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

A lo largo de este apartado se determinaron parámetros electrocinéticos para la L-DOPA y parámetros analíticos para un EPC en 0.1 M NaCl pH 7 para tres analitos L-DOPA, AA y AU. Estas determinaciones servirán como referencia para conocer el comportamiento de las tres moléculas bajo las mismas condiciones empleando electrodos modificados con nanoestructuras. En la Tabla 4.5 se presentan los resultados más relevantes obtenidos con el EPC, mostrando que el electrodo de pasta de carbono presenta una sensibilidad muy similar al tener el mismo orden de magnitud, sin embargo es más sensible para la molécula de AA al presentar un valor de pendiente mayor con respecto a la L-DOPA y el AU.

Al observar los potenciales de oxidación de la L-DOPA y AU presentan un potencial muy cercano, el AA presenta un potencial menor, sin embargo la señal de este es muy ancha, lo que se podría traducir como un traslape de señales para su determinación simultánea; además de que la L-DOPA y el AU presentan mayores límites de cuantificación y detección respecto al AA, datos de los cuales se pueden concluir que el EPC presenta una respuesta más favorable para el AA que para la L-DOPA y AU.

Tabla 4.5. Parámetros analíticos como sensibilidad, límite de detección y cuantificación obtenidos para un EPC/ 0.1 M NaCl (pH 7), con los diferentes analitos.

EPC	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)	Proceso de transporte de masa	E_p $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$
AA	45.17	1.03	3.45	3.9 - 104	Difusión	468
AU	40.11	2.01	6.70	5.98-95.23	Difusión	615
LD	43.05	2.0	6.89	3.9 - 113	Zona Anódica Difusión	683
					Zona Catódica Difusión	

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

Como se ha mencionado a lo largo de este trabajo la determinación de L-DOPA por técnicas electroquímicas en muestras reales presentan el traslape de señales con el AA y AU ya que presentan actividad redox en un potencial similar o las concentraciones encontradas de estos en una muestra presentan mayor concentración que L-DOPA. Para corroborar esto en la Figura 4.17, se presenta un voltamperograma cíclico para el sistema: EPC/0.04mM L-DOPA, 0.09mM de AU y AA en 0.1 M de NaCl pH 7, donde solo se puede observar una señal correspondiente a la contribución de los tres analitos, corroborando que con este electrodo sin modificar no es posible separar las señales correspondientes para cada uno de los analitos.

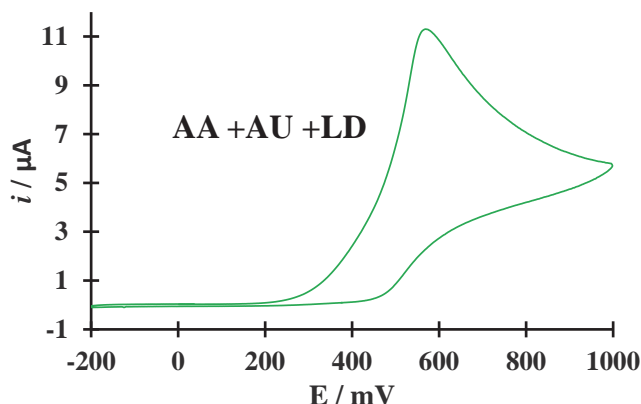


Figura 4.17. Voltamperograma cíclico en un sistema: EPC/0.1 M NaCl pH 7 con 0.04 mM L-DOPA, 0.09 mM AA y 0.09 mM AU, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Una vez concluido la caracterización electroquímica con el EPC para los analitos de interés, se realiza la caracterización de los mismos con un EPC/NTCM, la cual será mostrada en el siguiente capítulo.

Capítulo 5

Electrodos Modificados con Nanoestructuras.

El desarrollo de sensores electroquímicos juega un papel importante dentro de las investigaciones científicas. Distintas moléculas con actividad redox han sido caracterizadas electroquímicamente para la determinación de sus parámetros cinéticos y termodinámicos. Las nanoestructuras de carbono han sido explotadas en los últimos años en la investigación de sensores y biosensores, dado que este material presenta capacidad para promover la transferencia de electrones en reacciones electroquímicas. Dicho efecto ha sido atribuido a la actividad similar del grafito al contener planos de borde en los sitios externos de los NTC. En especial, los NTCM tienen una estructura de pared lateral, similar al plano basal de grafito pirolítico altamente orientada (HOPG). Por otra parte, también se ha demostrado que la actividad electrocatalítica de NTCM depende fuertemente del modo de fabricación del NTC y del agente dispersante utilizado para inmovilizarlos en la superficie del electrodo. Los nanotubos presentan hidrofobicidad por lo que dispersarlos en solventes comunes como agua no sería ideal puesto que formarían aglomeraciones; en este sentido los NTCb representan una alternativa para la modificación de los electrodos pues como se mencionó anteriormente los grupos funcionales a lo largo de su estructura como grupos OH aumentarían su polaridad y la afinidad por agua y así facilitar su interacción.

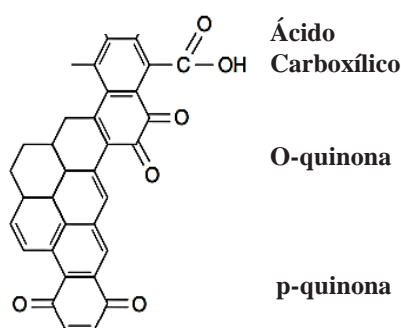


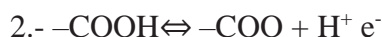
Figura 5.1. Grupos químicos en los extremos de nanotubos abiertos [2].

En este capítulo se estudia el comportamiento de los tres analitos mostrados en el capítulo anterior (L-DOPA, AA, AU), con un electrodo de pasta de carbono modificado con NTC de dos tipos (Nanotubos de carbono multipared y Nanotubos de Carbono tipo Bambú). En donde se obtendrán parámetros electroquímicos para conocer el efecto que proporcionan las nanoestructuras en la respuesta electroquímica de los analitos.

5.1 Perfil de los electrodos.

Se comenzará por presentar los voltamperogramas cíclicos del electrolito soporte considerando un sistema 0.1 M NaCl pH 7, con dos electrodos diferentes EPC, EPC/NTCM en color negro y rojo respectivamente (Figura 5.2a) en donde para el EPC/NTCM se observa un aumento de la corriente respecto al EPC, asociado a la corriente capacitiva del electrodo, indicando así que la superficie se encuentra modificada. En la Figura 5.1b, se muestran nuevamente estos dos voltamperogramas cíclicos, además el correspondiente con el EPC/NTCb de color azul. Se muestra un incremento mayor de la corriente capacitiva con respecto al EPC/NTCM, además se observan dos procesos adicionales, uno en la zona anódica a potenciales entre 100 - 200 mV y para la zona catódica en 100 - 0 mV. Debido a la posición del potencial de las señales, éstas se asocian directamente a la protonación/desprotonación de los grupos quinona / hidroquinona [14], grupos funcionales activos presentes en la superficie del electrodo al realizar esta modificación.

El comportamiento observado en el blanco se debe a reacciones de funcionamiento superficial, el cual consiste en proveer a la superficie de grupos funcionales que se consideran altamente electroactivos. Según la literatura se han reportado distintos grupos, en particular los grupos OH los cuales presentan el siguiente mecanismo al encontrarse en la superficie de los electrodos, descritos con las siguientes reacciones, [63]:



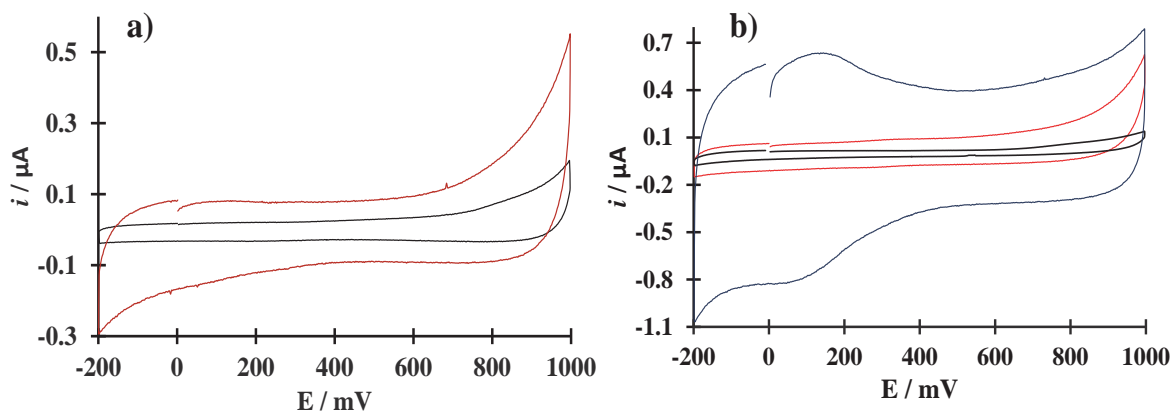


Figura 5.2. Voltamperogramas cíclicos para los sistemas, a) EPC (—), EPC/NTCM (—) b) EPC/NTCb (—) en 0.1M NaCl pH 7, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$.

Es importante mencionar que antes de comenzar la caracterización electroquímica de los analitos, se lleva a cabo la activación electroquímica de la superficie del electrodo [63], para lo cual se realizan una serie de barridos cíclicos consecutivos, los cuales se inician en sentido anódico en una ventana de potencial de 0 -1000 mV y al invertir el sentido a la zona catódica hasta una ventana de -200 mV, la velocidad de barrido es de 50 mVs^{-1} . En la Figura 5.3 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos, en donde se observa que la corriente ya no cambia los últimos ciclos indicando así que la superficie se encuentra homogénea.

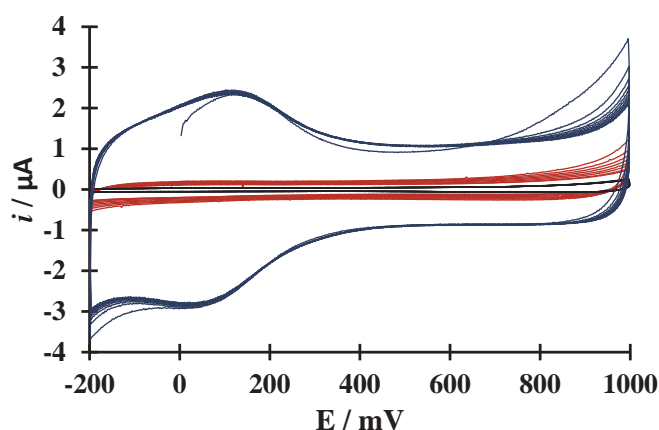


Figura 5.3. Limpieza electroquímica para un sistema EPC (—), EPC/NTCM (—) y EPC/NTCb (—) en 0.1 M NaCl (pH 7), 10 ciclos continuos, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Para conocer la respuesta electroquímica de los analitos con los electrodos modificados se propone realizar estudios por voltamperometría cíclica para observar dicho

comportamiento, así como conocer la variación en algún parámetro electroquímico, proporcionado por las nanoestructuras. A continuación, se muestra la comparación de los analitos con los diferentes electrodos utilizados.

5.2 Comparación por VC con un EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb para L-DOPA, AA y AU.

En la Figura 5.4, se muestran las comparaciones de los voltamperogramas cíclicos para los sistemas EPC (----), EPC/NTCM (.....) y EPC/NTCb (línea continua) en 0.1 M NaCl pH 7, con cada uno de los analitos: a) L-DOPA, b) AA y c) AU a una concentración de 0.1 mM cada uno y a una velocidad de barrido de potencial de 50mVs^{-1} . Para la L-DOPA (Figura 5.4a) con los electrodos modificados se observa una disminución en el potencial de oxidación con respecto al EPC, al encontrarse en aproximadamente para las nanoestructuras en 580mV vs. 689 mV del EPC, lo cual indica una menor energía necesaria para llevar a cabo la oxidación de la molécula; para la zona catódica se observa un desplazamiento en el potencial de reducción hacia potenciales menores con respecto al EPC, indicando que el proceso tiende a la reversibilidad con los electrodos modificados, además que las nanoestructuras presentes aceleran la transferencia electrónica lo que indica un cambio en la velocidad de la reacción. Al comparar los entre EPC/NTCM y EPC/NTCb, se observa un comportamiento similar para ambos, pero si observamos de manera detallada el potencial donde da inicio la reacción redox, se ubica en un potencial de 249 mV para el EPC/NTCM vs 349 mV con el EPC/NTCb, indicando que la transferencia electrónica es mayor para los NTCM, por la obtención de una corriente ligeramente mayor, sin embargo con los NTCb se observa una pico de oxidación más definido. Al utilizar el criterio ΔE_p para cada uno de los electrodos utilizados, (datos mostrados en Tabla 5.1), indican que las modificaciones de los electrodos (EPC/NTCM y EPC/NTCb) están cambiando la cinética electroquímica ya que esta modificación tiende a la reversibilidad.

Tabla 5.1. ΔE_p obtenidos para la L-DOPA con el EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb.

LD	E_p		ΔE_p
	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	
EPC	689	- 32	721
EPC/NTCM	580	109	471
EPC/NTCmb	586	180	406

En el caso de las Figuras 5.4b y 5.4c, correspondientes al AA y AU respectivamente se observa un comportamiento similar a la L-DOPA con las nanoestructuras, un desplazamiento hacia potenciales menores en su potencial de oxidación con respecto al EPC y un aumento en la i_{pa} . Sin embargo, este incremento fue mayor para estas dos moléculas que para la L-DOPA, ya que se obtiene el doble de corriente respecto al EPC. En el caso del AA, un posible pico de oxidación-reducción en un potencial de 150 mV se analizó con un estudio de inversión de potencial y dicho comportamiento se asocia directamente a los grupos funcionales presentes en la superficie del electrodo de las estructuras tipo bambú descritas en el apartado anterior.

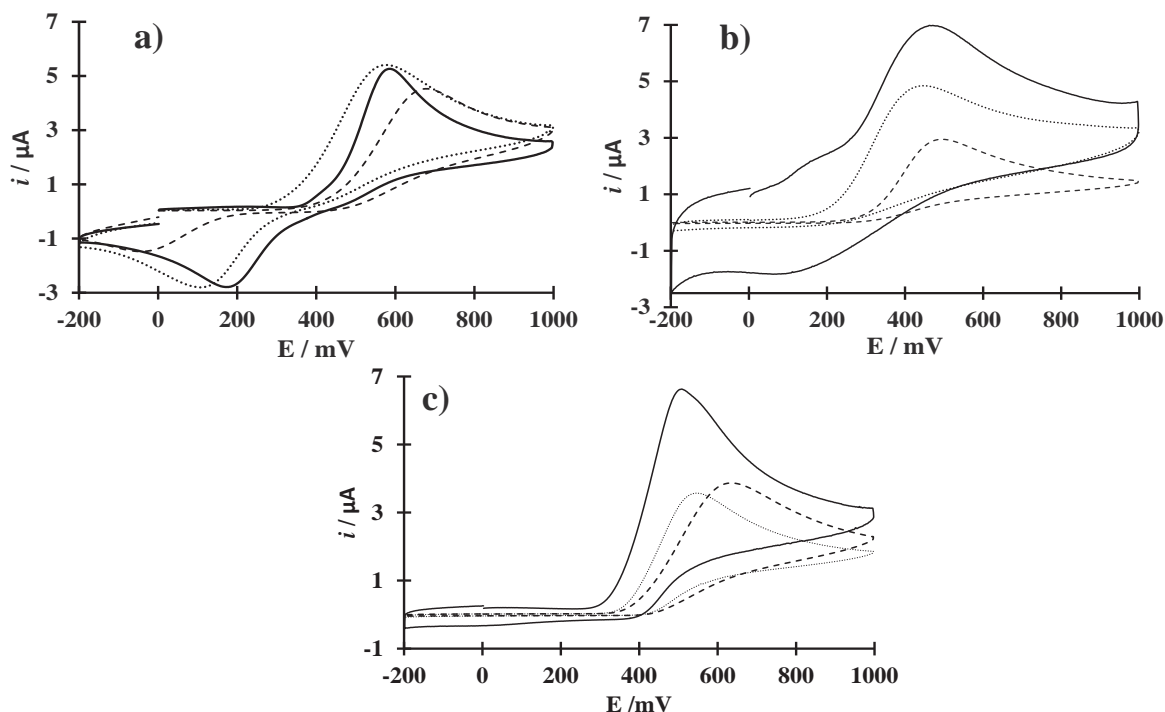


Figura 5.4. Comparación de VC, para los sistemas EPC (---), EPC/NTCM (...), EPC/NTCb (—), en 0.1 M NaCl pH 7 para 0.1 mM de a) L-DOPA, b) AA, c) AU, $\nu=50$ mVs⁻¹.

En la Tabla 5.2 se presentan los valores obtenidos de E_{pa} para el AA y AU con los electrodos utilizados, en donde se muestran los potenciales de oxidación con los electrodos modificados con las nanoestructuras, debido al desplazamiento del pico de oxidación a potenciales menores para ambos casos, pondríamos indicar que la interacción que estas tienen con los analitos favorece la oxidación, incluso con el AU hay un desplazamiento de 129 mV mayor que el que tiene el AA.

Tabla 5.2. Potenciales obtenidos (E_{pa}) de los VC, con EPC, EPC/NTCM, EPC/NTCb para el AA y AU.

Interferentes	EPC	EPC/NTCM	EPC/NTCb
	E_{pa} / mV	E_{pa} / mV	E_{pa} / mV
AA	490	445	476
AU	641	551	512

A continuación, se mostrarán los resultados más relevantes del comportamiento electroquímico de los analitos obtenidos para el EPC/ NTCM.

5.3 EPC / Modificado con Nanotubos de Carbono Multipared.

En este breve apartado se describe el comportamiento de L-DOPA, AA y AU con un EPC/NTCM, es de gran relevancia mencionar que estos estudios fueron realizados debido a que serán utilizados como referencia (Blanco) para conocer si existe alguna contribución diferente con las estructuras de carbono tipo bambú. Los estudios fueron realizados por voltamperometría cíclica variando la velocidad de barrido de potencial y variando la [L-DOPA], ambos en un sistema 0.1 NaCl pH 7, con una solución madre 0.002 M de L-DOPA. Los resultados obtenidos para este sistema son los siguientes:

5.3.3 Resultados Electroquímicos para la L-DOPA con un EPC/NTCM.

Se realizan los estudios por VC del sistema: EPC/NTCM 0.1M NaCl pH 7, al variar la velocidad de barrido de potencial de 20- 500 mVs⁻¹ (Los estudios correspondientes a esta sección pueden ser visualizados en el Anexo 3), de donde se encontraron los siguientes resultados:

- 1.- $\Delta E_p = 406$ indicando un sistema no-reversible,
- 2.- La relación i_{pa} vs $v^{0.5}$ presenta un ajuste lineal, que dada la Ecuación de Randlevs-Sevick es un sistema controlado por la difusión.
- 3.- A partir de los cálculos descritos en el apartado 4.1 para el EPC propuestos por Aoki y col [52], se tiene un valor de $k^o = 1.5 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$ y un valor de $\alpha = 0.36$, descritos en la Tabla 5.3, en donde se observa un cambio en los valores de k^o y α con respecto al EPC.

Tabla 5.3. Parámetros cinéticos calculados para la L-DOPA con un EPC y EPC/NTCM.

LD	k° [cms^{-1}]	α	n	D [cm^2s^{-1}]	Proceso
EPC	0.003	0.3	2	8.7×10^{-6}	Cusireversible
EPC/NTCM	0.015	0.36	2	6.29×10^{-6}	Cusireversible

Una vez calculado los parámetros cinéticos, se obtienen los parámetros analíticos, para el sistema EPC/NTCM 0.1 M NaCl al variar la [L-DOPA] en un intervalo de 0.009-0.11mM, a partir de los voltaperogramas cíclicos obtenidos se construye la curva de calibración i_p vs [L-DOPA], de la cual son calculados los parámetros analíticos. El estudio realizado es mostrado en el Anexo 3, y los parámetros analíticos obtenidos se presentan en la Tabla 5.4.

Al realizar la comparación de estos valores con respecto a los reportados con el EPC, se obtiene que el EPC/NTCM presentan una mayor sensibilidad con respecto al electrodo sin modificar, sin embargo, los límites de cuantificación aunque se encuentran en el mismo orden de magnitud no se mejoran; esto puede deberse al ligero aumento que existe en la corriente capacitiva proporcionada por los nanotubos.

Tabla 5.4. Parámetros analíticos obtenidos para la L-DOPA con un EPC/NTCM (Anexo 3).

LD	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	43.057	2.068	6.894	3.9 - 113
EPC/NTCM	54.32	4.68	15.60	3.99 – 113

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

5.3.1 Resultados para el AA con un EPC/NTCM.

De igual manera son presentados los resultados para el sistema: EPC/ NTCM 0.1 M NaCl pH 7 con 0.09 mM de AA, variando la velocidad de barrido de 20 -500 mVs⁻¹, de los voltamperogramas cíclicos mostrados en el Anexo 1, se concluye que el mecanismo redox de AA es de tipo irreversible, controlado por la difusión. De los estudios por voltamperometría cíclica para el sistema EPC/NTCM 0.1 M NaCl pH 7, al variar la [AA], es obtenida la curva de calibración al graficar i_p vs [AA] y de la cual, son calculados los parámetros analíticos mostrados a continuación en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Parámetros analíticos obtenidos con un EPC/NTCM para el AA.

AA	Sensibilidad (μA/mM)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	45.17	1.03	3.45	3.9-104
EPC/NTCM	42.90	3.06	10.20	3.99 – 122

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

5.3.2 Resultados para el AU con un EPC/NTCM.

Los resultados para el EPC/ NTCM, 0.1 M NaCl pH 7 con 0.05 mM de AU al variar la velocidad de Barrido de 20-500 mVs⁻¹, se muestra en el Anexo 3. Se observa un comportamiento redox irreversible controlado por la difusión bajo estas condiciones. De la curva de calibración obtenida partir del estudio por voltamperometría cíclica variando la [AU], son calculados los parámetros analíticos mostrados en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Parámetros analíticos obtenidos con un EPC/NTCM para el AU.

AU	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	40.11	2.01	6.70	5.98-95.23
EPC/NTCM	35.86	2.80	9.34	5.99 – 130

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

Como ya describió al inicio de este apartado, los resultados mostrados servirán como referencia para conocer si los analitos en presencia del EPC/NTCb, presentan algún cambio en sus parámetros cinéticos o analíticos.

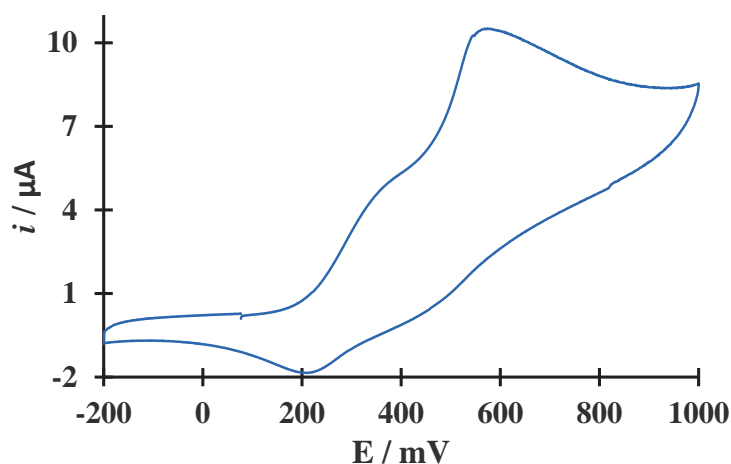


Figura 5.4 (bis) Voltamperograma cíclico en un sistema: EPC/NTCM 0.1 M NaCl pH 7 con 0.04 mM L-DOPA, 0.09 mM AA y 0.09 mM AU, $\nu=50\text{mVs}^{-1}$.

La respuesta con un EPC/NTCM nos muestra que las nanoestructuras sí presentan una modificación en parámetros cinéticos con respecto al EPC, sin embargo los NTCM sirven de referencia para la comparación con los NTCb mostrados en el siguiente apartado.

5.4 EPC Modificado con Nanotubos de Carbono Multipared tipo Bambú.

Para conocer el comportamiento del EPC al ser modificado con NTCb se realiza un estudio a diferentes velocidades de barrido de potencial en ausencia de analitos. En la Figura 5.5 se muestran los voltamperogramas cíclicos para el sistema EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7), a velocidades de barrido desde 20 mVs^{-1} hasta 500 mVs^{-1} , donde se muestra que al aumentar la velocidad de barrido la corriente capacitiva es mayor, indicando que la modificación del electrodo se encuentra en la superficie.

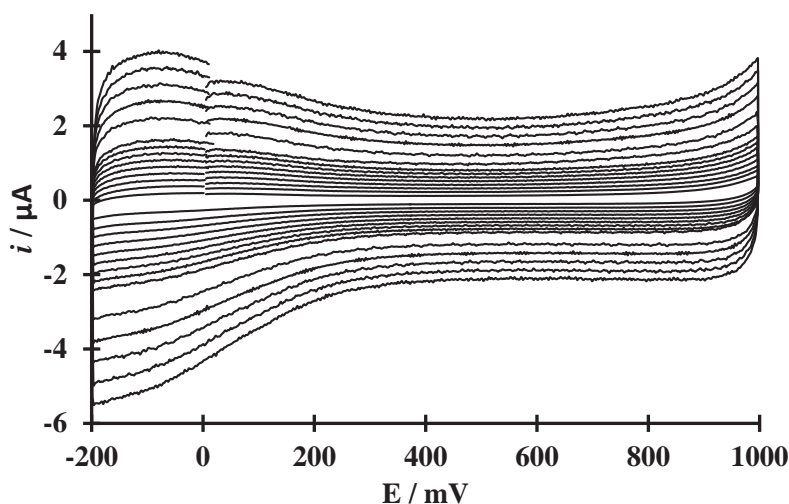


Figura 5.5. Familia de voltamperogramas para un sistema EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7) a diferentes velocidades de barrido de potencial 20 mVs^{-1} - 500 mVs^{-1} .

Una vez conocido el comportamiento del EPC/NTCb a diferentes velocidades de barrido y corroborando que los NTCb no presentan ninguna señal entre 0-1000 mV que interfiera con las señales de los analitos de interés, a continuación se muestran las respuestas obtenidas para la L-DOPA, AA y AU con el EPC modificado (EPC/NTCb).

5.4.1 EPC/NTCb con L-Dopa.

En la Figura 5.6, se muestra la comparación de los voltamperogramas cíclicos para los sistemas: EPC/NTCM (...) y EPC/NTCb (—), a 1 mM de L-DOPA en NaCl pH 7, a una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs^{-1} , en donde para (EPC/NTCM) se observa un potencial anódico en 580 mV y un potencial catódico en 109 mV con un $\Delta E_{\text{EPC/NTCM}} = 471 \text{ mV}$, y para la línea continua se observa la señal obtenida con la modificación del EPC/NTCb, las cuales muestran un E_{pa} en 586 y un E_{pc} en 190 mV obteniendo un

$\Delta E_{EPC/NTCmb} = 416$ mV. El electrodo modificado con EPC/NTCb muestra un menor ΔE_p con respecto al de EPC/NCTM, indicando que la oxidación de la L-DOPA se ve favorecida con dicha modificación.

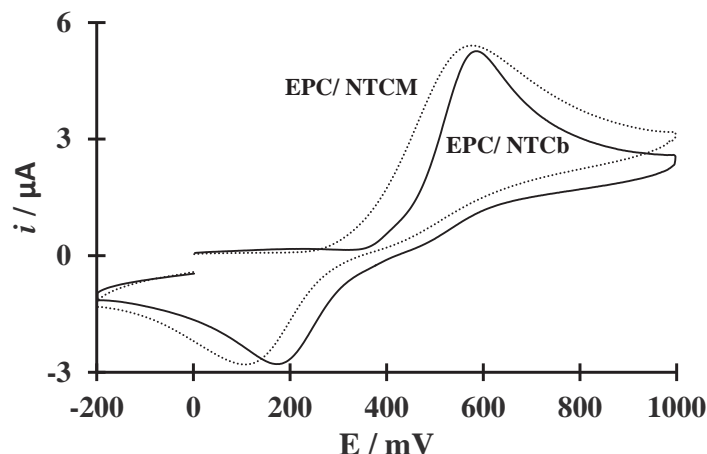


Figura 5.6. Voltamperogramas cíclicos EPC/ 0.1 M NaCl (pH 7) ambos a 0.1 mM de L-DOPA para, EPC/NTCM (...) y EPC/NTCb (línea continua), ambos a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

Se realiza los estudios por voltamperometría cíclica variando la velocidad de barrido de potencial ($20\text{-}500 \text{ mVs}^{-1}$), con el EPC/NTCb en una solución de 0.1 M NaCl pH 7 a una concentración 0.1 mM de L-DOPA. Los voltamperogramas obtenidos de este estudio se muestran en la Figura 5.7a, los cuales muestran un pico de oxidación de la L-DOPA en 573 mV a una velocidad de 20 mVs^{-1} y un desplazamiento en el potencial anódico, hasta un potencial de 654 mV a una velocidad de 500 mVs^{-1} . Conforme se aumenta la velocidad en el sistema, al invertir el potencial, se observa un comportamiento similar ya que el potencial catódico inicia a 192 mV cuándo la $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ y se desplaza a potenciales menos positivos llegando 111 mV a una velocidad de 500 mVs^{-1} . El desplazamiento que muestra es mínimo por lo que se procede a determinar el fenómeno de transporte de masa que rige el sistema, para la zona anódica y catódica.

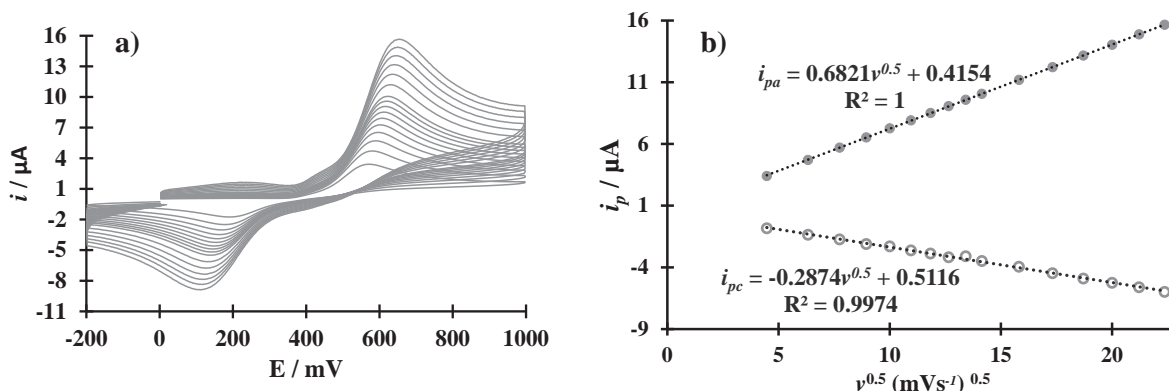


Figura 5.7.a) Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido 20-500mVs⁻¹, en el sistema: EPC/NTCb en 0.1 M NaCl (pH 7) con 0.1 mM de L-DOPA, b) i_{pa} vs $v^{0.5}$ (•), i_{pc} vs $v^{0.5}$ (○).

De los VC mostrados en la Figura 5.7a, se obtiene el gráfico i_{pa} e i_{pc} vs $v^{0.5}$, donde se observa una tendencia lineal (Figura 5.7b), presentando para ambos picos (anódico/catódico) un ajuste lineal, concluyendo que el transporte de masa es un proceso de difusión. Una vez determinado el proceso de transporte de masa que controla el sistema, se calcula la relación entre $(-i_{pc} / i_{pa})$ mostrado en la Figura 5.8, en donde se observa un valor constante en 0.5 indicando la reacción química acoplada.

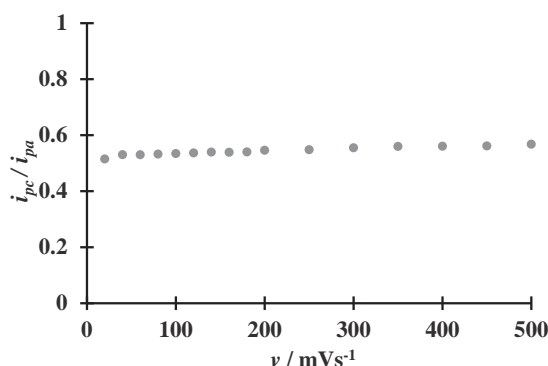


Figura 5.8. Relación $(-i_{pc}/i_{pa})$ vs v , obtenidas a partir de los VC mostrados en la Figura 5.7a.

En Tabla 5.7 se muestra la comparación del transporte de masa que rige el sistema para la L-DOPA, para un EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb, en la cual se muestra que, para los electrodos comparados, en la zona anódica / catódica los procesos se rigen por un proceso de difusión.

Tabla 5.7. Comparación del proceso de transferencia de masa para la L-DOPA con un EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb.

LD	Transporte de Masa	
	Anódica	Catódica
EPC	Difusión	Difusión
EPC/NTCM	Difusión	Difusión
EPC/NTCb	Difusión	Difusión

A partir de las ecuaciones mostradas en el capítulo 1 (Ecuación 4.3 y 4.4), y de igual manera como se presentó para el EPC y EPC/NTCM, al graficar E_p (anódico o catódico) vs el $\ln v$ (Figura 5.9) es posible la obtención del valor de k° a partir de la pendiente del ajuste lineal. El valor de k° calculado de $1.7 \times 10^{-2} \text{ cms}^{-1}$, el cual puede al ser comparado con los electrodos ya mostrados presenta un mayor valor indicando así una cinética lenta pero de mayor magnitud en comparación con el EPC y el EPC/NTCM, para esta reacción que corresponde a un procesos cuasirreversible.

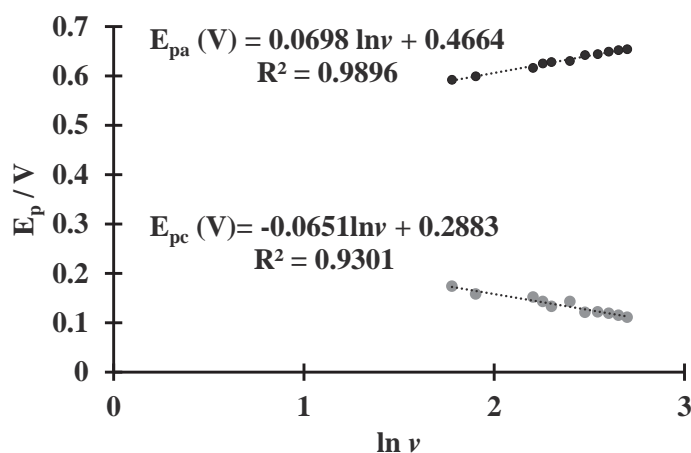


Figura 5.9. Relación entre el potencial E_p , anódico (•) y catódico (°) en función del $\ln v$, obtenido a partir de los VC de la Figura 5.7a.

El coeficiente de transferencia de carga (α), se calcula con la ecuación 4.7 presentada en el capítulo 1, la cual es linealizada para su análisis al graficar $\ln i_p$ vs ($E_p - E^\circ$), tanto para la

zona anódica como para la zona catódica. A partir de las ecuaciones de la recta mostradas en los gráficos 5.10a y b, la pendiente es utilizada para el cálculo de α , obteniendo un valor de 0.47 corroborando que el mecanismo es cuasireversible. Con este valor es posible calcular el número de electrones transferidos en la reacción, con la Ecuación 4.6 obteniendo un valor de 2.

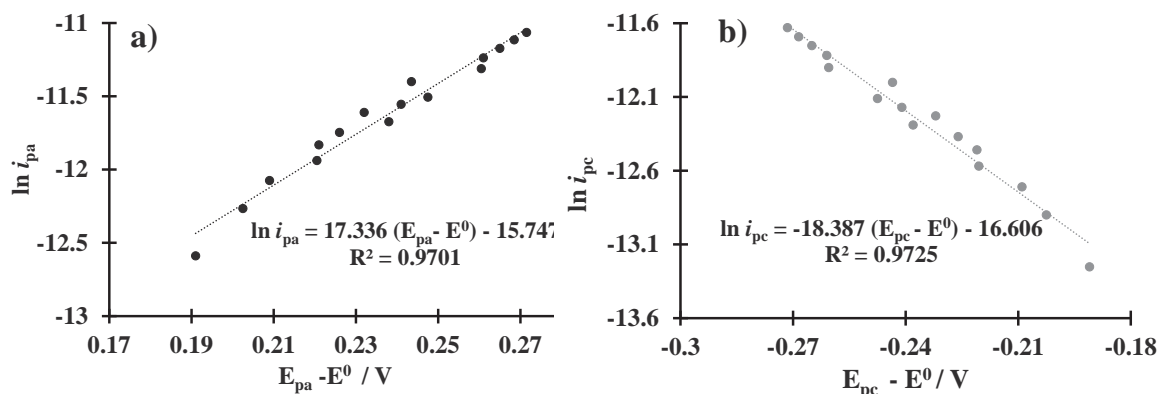


Figura 5.10. Variación $\ln i_p$ en función de $(E_p - E^0)$ para los procesos anódico (•) y catódico (*), con su ajuste lineal.

En resumen, en la Tabla 5.8 se muestran los valores cinéticos obtenidos para la L-DOPA en un sistema EPC/0.1 M NaCl pH 7, observando que la cinética electroquímica es mayor para el EPC/NTCb.

Tabla 5.8. Parámetros cinéticos calculados para la L-DOPA con un EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb.

LD	k^0 [cms^{-1}]	α	n	D [cm^2s^{-1}]	Proceso
EPC	0.003	0.3	2	8.7×10^{-6}	Cusireversible
EPC/NTCM	0.015	0.36	2	6.29×10^{-6}	Cusireversible
EPC/NTCb	0.017	0.47	2	2.92×10^{-6}	Cusireversible

Posterior al cálculo de los parámetros cinéticos, son calculados los parámetros analíticos, a partir de un estudio por voltamperometría cíclica variando la [L-DOPA] mostrados a

continuación en la Figura 5.11, donde se observa la familia de voltamperogramas para el sistema EPC/NTCmb 0.1M NaCl pH 7, obtenidos al variar de concentración de L-DOPA en un intervalo 0.003– 0.10 mM. Se observa que al aumentar la [L-DOPA], aumenta la intensidad de corriente del pico anódico en un potencial de 588 mV, de igual manera la intensidad de pico catódico aumenta en un potencial de 180 mV.

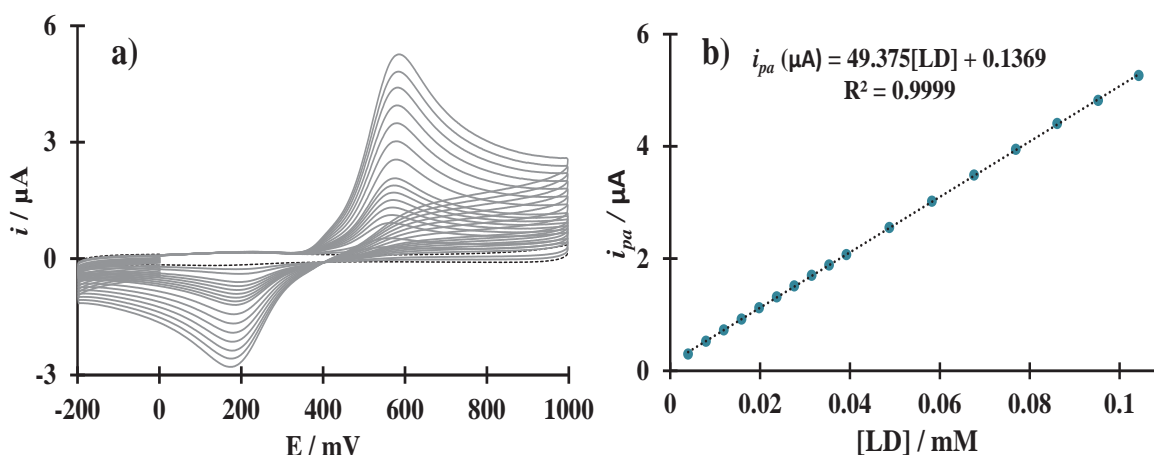


Figura 5.11. a) Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos con un EPC/NTCb, en 0.1 M NaCl (pH 7) [L-DOPA] de 0.003 – 0.11 mM, $v=50 \text{ mVs}^{-1}$, b) curva de calibración i_{pa} vs [L-DOPA].

De la familia de voltamperogramas presentados en la Figura 5.11a, se construye la curva de calibración, (Figura 5.11b), la cual muestra un comportamiento lineal. Con esta curva se calculan los parámetros analíticos, los cuales son comparados con los sistemas EPC y EPC/NTCM mostrados en la Tabla 5.9, observando que los límites de detección y cuantificación más bajos para la L-DOPA con respecto al EPC se obtienen con el EPC/NTCb, por lo tanto, este electrodo sería el indicado para determinar L-DOPA en un sistema a pH 7.

Tabla 5.9. Parámetros analíticos obtenidos para la L-DOPA en dos sistemas EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb.

L-DOPA	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	43.057	2.068	6.894	3.9 - 113
EPC/NTCM	54.32	4.68	15.60	3.99 – 113
EPC/NTCb	49.37	0.94	3.04	3.99 – 104

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

En el caso de los interferentes a continuación se presentan los resultados obtenidos para el EPC/NTCb en donde se observará la influencia que presentan los NTCb para las determinaciones de éstos.

5.4.2 Ácido Ascórbico.

En la Figura 5.12a se muestra la familia de voltamperogramas cíclicos con un EPC/NTCb en 0.1 M NaCl con 0.09 mM de AA, obtenidos al variar la velocidad de barrido de potencial de 20 a 500 mVs^{-1} , en donde se registra el pico de oxidación a un potencial de 400 mV a 20 mVs^{-1} y de 532mV a de 500 mVs^{-1} . Al invertir el barrido hacia la zona catódica en un potencial entre 100 - 200 mV se presenta la aparición de un posible pico de reducción de AA, sin embargo en la literatura no existe reporte de que esté presente un mecanismo redox reversible o cuasireversible, pues los reportes indican que esta molécula presenta una cinética lenta. En este sentido el pico de oxidación encontrado entre 400- 532 mV se asocia directamente al AA, y para descartar una reacción redox en un potencial menor es realizado un estudio de inversión de potencial. Cabe resaltar que los picos encontrados en la zona (anódica/catódica) pertenecen a los grupos superficiales presentes en el electrodo debido a la modificación del EPC con NTCb.

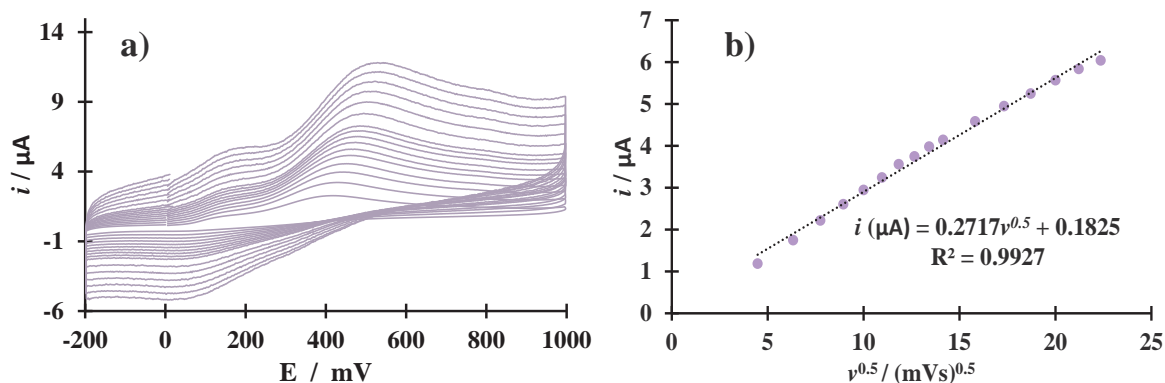


Figura 5.12. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema: EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7), 0.09 mM AA a diferentes velocidades de barrido: 20 -500 mVs⁻¹, b) Comportamiento lineal de i_{pa} en función a la $v^{0.5}$.

A partir de la relación i_p vs $v^{0.5}$, mostrada en la Figura 5.12b se concluye que los NTCb presentes en el EPC no provocan un cambio en el transporte de masa que rige al sistema puesto que se mantiene un proceso difusivo con respecto al EPC. En los voltamperogramas se observa una señal muy ancha, lo que limitaría una determinación simultánea con moléculas con un potencial de oxidación similar, además de observarse un proceso redox en un potencial de 200mV y 100 mV, proceso que se asocia directamente a la modificación del electrodo y no al analito; esto debido a que el AA puede tener una interacción diferente con las nanoestructuras. Los voltamperogramas cíclicos poco definidos a velocidades > 100 mVs⁻¹, limitarían su estudio por lo que sería ideal para el AA con un EPC/NTCb hacer estudios a velocidades menores a 100 mVs⁻¹.

Para el cálculo de los parámetros analíticos se sigue el mismo procedimiento que el utilizado para el EPC y EPC/NTCM, para lo cual es realizado el estudio por voltamperometría cíclica variando la [AA] el cual es presentado a continuación.

En la Figura 5.13a se muestran la familia de voltamperogramas para el sistema EPC/NTCb en NaCl (pH 7) obtenidos al variar la concentración de AA entre 0.003 y 0.14 mM. En los voltamperogramas se aprecia el pico de oxidación de AA en 500 mV, en apartados anteriores se mostró el E_{pa} del AA con un EPC en 450 mV, indicando así que la oxidación de AA se ve favorecida con la modificación del electrodo. Además se observa que la intensidad del pico anódico (i_{pa}) aumenta al incrementar la concentración de AA. Este comportamiento es el que se espera para poder obtener el ajuste lineal que relacione la i_{pa}

en función de la concentración y así comparar los datos obtenidos con un EPC y un EPC/NTCM.

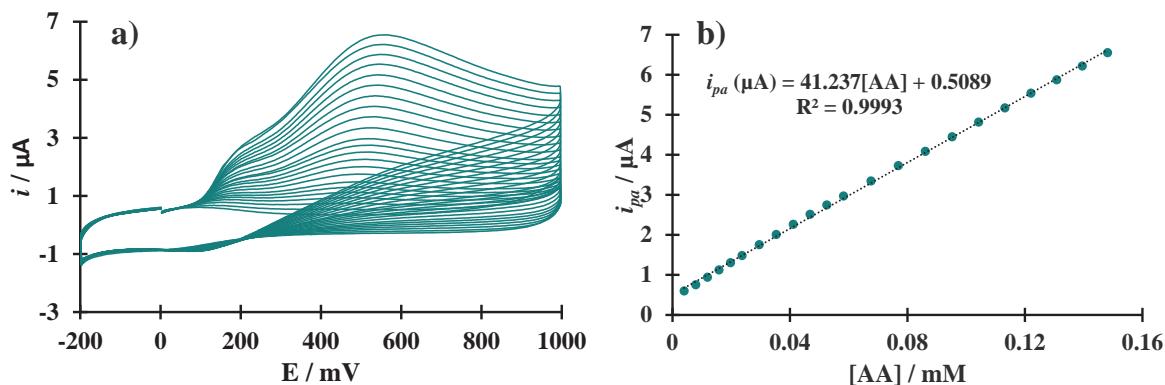


Figura 5.13. a) Voltamperogramas cíclicos para el sistema EPC/NTCb 0.1 M NaCl pH 7 [AA] 0.003 – 0.10 mM, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, b) Curva de calibración i_{pa} vs [AA].

A partir de la curva de calibración mostrada en la Figura 5.13b son obtenidos los parámetros analíticos mostrados en la Tabla 5.10, la cual también cuenta con los obtenidos para el EPC y EPC/NTCM. Se observa para los electrodos con NTC (Multipared y Bambú) que la sensibilidad, el límite de detección y el límite de cuantificación presentan valores muy cercanos indicando así que la interacción del AA con las nanoestructuras son similares.

Tabla 5.10. Parámetros analíticos obtenidos para el AA con un EPC/NTCb

AA	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	36.519	3.31	11.05	3.99-101.4
EPC/NTCM	42.90	3.06	10.20	3.99 – 122
EPC/NTCb	41.23	3.65	12.18	3.99- 148

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

5.4.3 Ácido Úrico.

En la Figura 5.14a, se muestra el comportamiento electroquímico 0.12 mM de AU con un EPC/NTCb, en una solución 0.1 M NaCl (pH 7) velocidades de barrido de 20 a 500 mVs⁻¹, mostrando un pico de oxidación asociado al AU en 462 mV a 20 mVs⁻¹ y llegando hasta 520 mV a una velocidad de 500 mVs⁻¹.

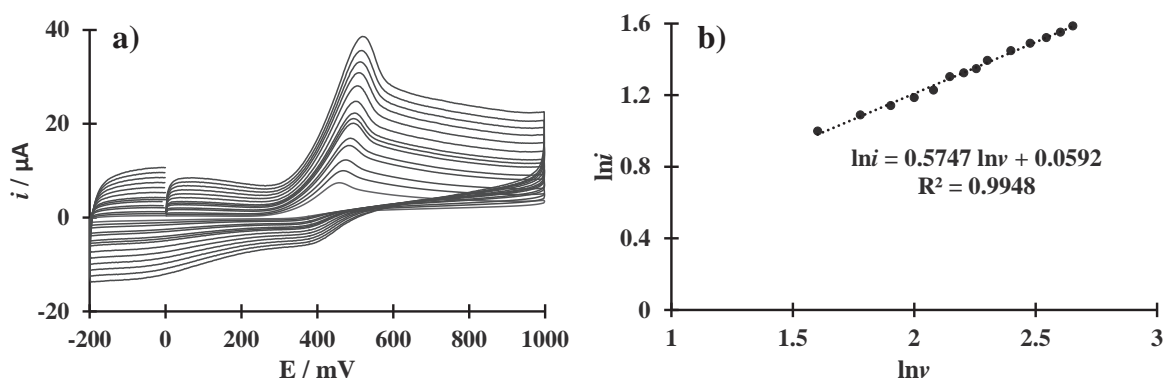


Figura 5.14. a) Familia de voltamperogramas cíclicos de un EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7), 0.13 mM AU, a diferentes velocidades de barrido: 20-500 mVs⁻¹, b) Comportamiento lineal de i_{pa} en función a la $v^{0.5}$.

A partir de los VC mostrados en la Figura 5.14a se determina el proceso de transferencia de masa que rige el sistema, tal como se determinó en apartados anteriores, a partir de la tendencia lineal de i_{pa} vs. $v^{0.5}$ concluyendo que este transporte de masa está controlado por la difusión.

A partir de los estudios obtenidos por VC variando la velocidad de barrido para tres electrodos EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb en el mismo electrolito soporte, los sistemas muestran un proceso redox irreversible para la determinación de AU, controlado por la difusión.

A continuación, se presenta el estudio por voltamperometría cíclica para el sistema EPC/NTCb en NaCl (pH 7), al realizar la variación de la concentración de AU entre 0.003 y 0.12 mM (Figura 5.15a), observando que al aumentar la [AU], aumenta la intensidad de corriente del pico anódico en un potencial de 478 mV.

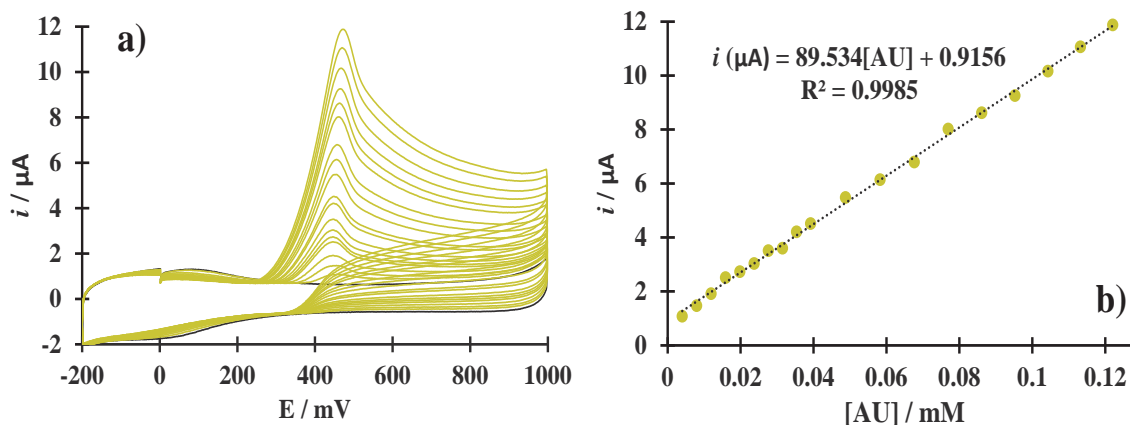


Figura 5.15. a) Familia de voltamperogramas cíclicos EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7) al variar la [AU] de 0.003 – 0.12 mM, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$, b) Curva de calibración i_p vs [AU].

De la familia de voltamperogramas presentados en la Figura 5.15a, se construye la curva de calibración, mostrada en la Figura 15b en la cual se observa un comportamiento lineal, a partir de esta son parámetros analíticos mostrados a continuación Tabla 5.11 y en la cual se muestra los parámetros obtenidos para el EPC y el EPC/NTCM.

Tabla 5.11. Comparación de parámetros analíticos obtenidos para el AU, para tres sistemas diferentes EPC/NTCM y EPC/NTCb.

AU	Sensibilidad	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	40.11	2.01	6.70	5.98-95.23
EPC/NTCM	35.86	2.80	9.34	5.99 – 130
EPC/NTCb	85.53	4.58	15.26	3.99- 122

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

Hasta el momento se ha presentado estudios por la técnica de Voltamperometría Cíclica para la caracterización de tres analitos diferentes (L-DOPA, AA y AU), con sistemas tres electrodos diferentes EPC, EPC/NTCM y EPC/NTCb, los cuales muestran que al modificar la superficie del electrodo con los materiales nanoestructurados existe un aumento en la

corriente capacitiva, la cuál puede ser minimizada con otra técnica, la voltamperometría de pulso diferencial. A continuación se presentan los VDP para diferentes sistemas.

Capítulo 6

Estudios por Voltamperometría de Pulso Diferencial (VDP).

La Voltamperometría de pulso diferencial permite enlazar de manera directa, la relación entre las señales producidas por un instrumento analítico y los correspondientes de concentración. Con el empleo de esta técnica es posible construir curvas de calibración que permiten obtener parámetros analíticos importantes como son: el intervalo de linealidad, la sensibilidad, el límite de detección y cuantificación, debido a que minimiza la corriente capacitiva que es proporcionada de manera natural por los electrodos y la cual es observada en la voltamperometría cíclica. Debido a que el desarrollo de sensores busca cada vez obtener electrodos más sensibles y selectivos a las moléculas de interés en este capítulo se muestran los resultados obtenidos con el EPC y EPC/NTCb.

6.1 Señales obtenidas con un EPC para L-DOPA, AA y AU.

Al igual que por voltamperometría cíclica descrita en los capítulos anteriores, en este apartado se presentan las señales obtenidas de L-DOPA, así como AA y AU, principales interferentes en la determinación de la L-DOPA. En la Figura 6.1 se muestran los voltamperogramas de pulso diferencial, obtenidos en los sistemas EPC/0.1 M NaCl pH 7, (—) 0.09 mM de L-DOPA, donde se registra su pico de oxidación, E_{pa} , en 600 mV. Al adicionar en la misma solución (—) 0.03 mM AU, se observa un desplazamiento del pico de oxidación y un incremento en i_{pa} , indicando la presencia de AU en la solución, sin embargo, no se observa una separación de los picos de oxidación. Finalmente al añadir (—) 0.03mM de AA (color amarillo) existe otro incremento de i_{pa} , sin embargo, no es posible diferenciar las señales de L-DOPA, AU y AA. Con este estudio se concluye que con el electrodo sin modificar no es posible separar las señales electroquímicas en un sistema que contiene los tres analitos.

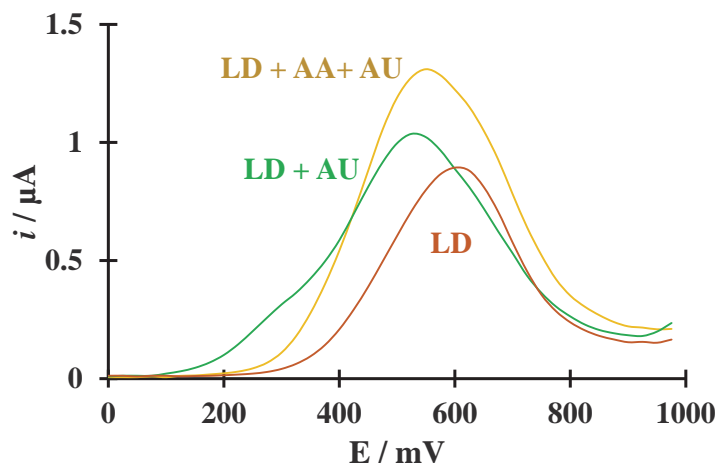


Figura 6.1. Voltamperogramas de pulso diferencial para los sistemas: EPC / 0.1 M NaCl (pH 7), (—) 0.09mM [L-DOPA], (—) 0.09mM [L-DOPA] + 0.03mM [AU], (—) 0.09mM [L-DOPA] + 0.03mM [AU] + 0.03mM [AA], $v=50 \text{ mVs}^{-1}$.

Dado que no es posible la resolución de las señales [L-DOPA] + [AU] + [AA], se procede a realizar los estudios por VDP con los electrodos modificados

6.1.1 L-Dopa con un EPC y EPC/NTCb.

Con el fin de poder conocer si las modificaciones afectan a la cuantificación de los analitos, se realiza primero el estudio de variación de concentración de L-DOPA. En la Figura 6.2a se muestra los VDP para el sistema EPC / 0.1 M NaCl (pH 7) al variar la [L-DOPA] de 0.003 – 0.11 mM; en el gráfico se observa un aumento en la corriente de pico conforme se varia la [L-DOPA], tal como se mostró en la técnica de voltamperometría cíclica, el E_{pa} asociado a la oxidación de esta molécula se observa en 524 mV. En la Figura 6.2b se muestra la curva de calibración construida a partir de la relación i_p vs [L-DOPA], de la cual son calculados los parámetros analíticos (sensibilidad, límite de detección y límite de cuantificación) parámetros que más adelante serán comparados con los obtenidos para el EPC/NTCb.

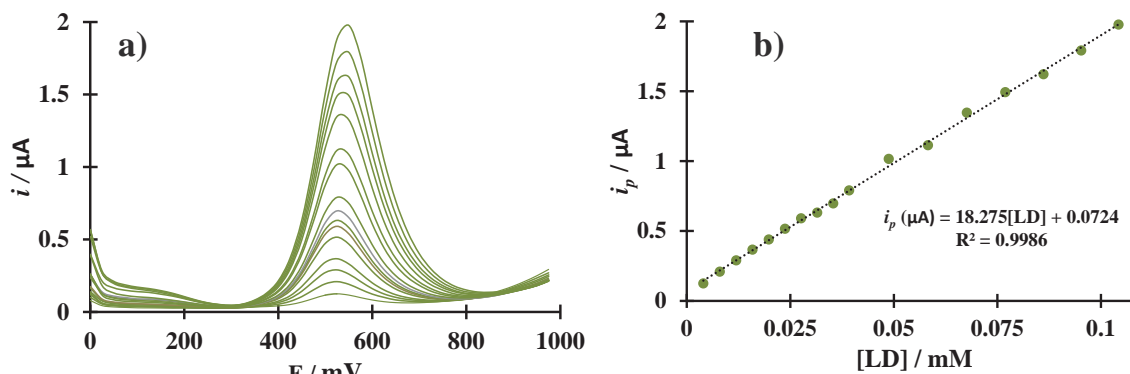


Figura 6.2. a) Familia de voltamperogramas de pulso diferencial para el sistema: EPC/0.1M NaCl (pH 7) variando la [L-DOPA] 0.03 – 0.11 mM, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$ b) Curva de calibración i_p vs [L-DOPA].

Con el fin de comparar la señales de L-DOPA, en la Figura 6.3 se muestra dos VDP para dos sistemas EPC (color morado) y EPC/NTCb (color verde) ambos en una solución 0.1 M NaCl (pH 7), a una [L-DOPA] fija 0.03 mM, en dónde se observa un E_{pa} 574 mV y E_{pa} 225 mV respectivamente, con una separación ΔE_{pa} 349 mV la cual indica que el oxidación de la L-DOPA se favorece al desplazar el potencial hacia potenciales menores con la modificación. La actividad electrocatalítica aumenta al mostrar una corriente con tres órdenes de magnitud con el EPC/NTCb con respecto al EPC. Este comportamiento se debe a que como se demostró en el capítulo 5 para L-DOPA con EPC/NTCb presenta una cinética más rápida en comparación con un EPC, así como al observarse una mayor definición del pico, la cual favorecería una determinación simultánea con los interferentes.

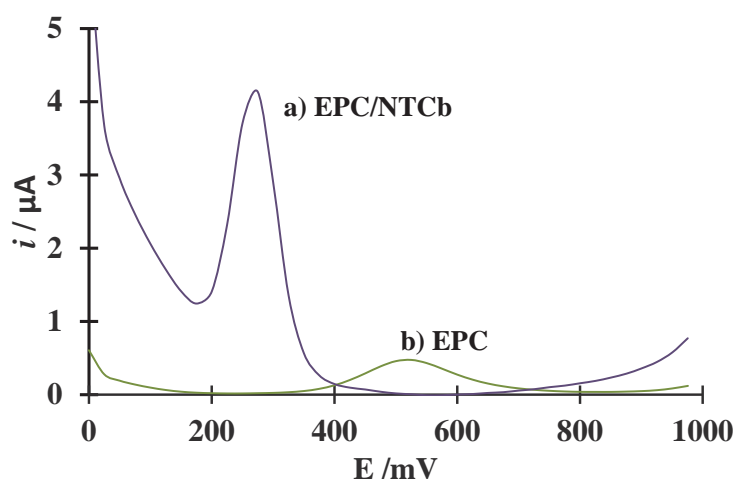


Figura 6.3. Voltamperogramas de pulso diferencial para los sistemas: a) EPC (—) b) EPC/NTCb (—), 0.1 M NaCl (pH 7) a 0.03 mM L-DOPA $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

A continuación, en la Figura 6.4 se muestran los VDP para el sistema EPC/NTCb 0.1M NaCl (pH 7) al variar la concentración de L-DOPA (0.03 – 0.11 mM). El potencial de oxidación de la L-DOPA se ubica en 250 mV a la concentración más baja y se desplaza ligeramente a la concentración mayor hasta llegar a un potencial de 300mV. A partir de la relación i_p vs [L-DOPA], se construye la curva de calibración mostrada en la Figura 6.4b.

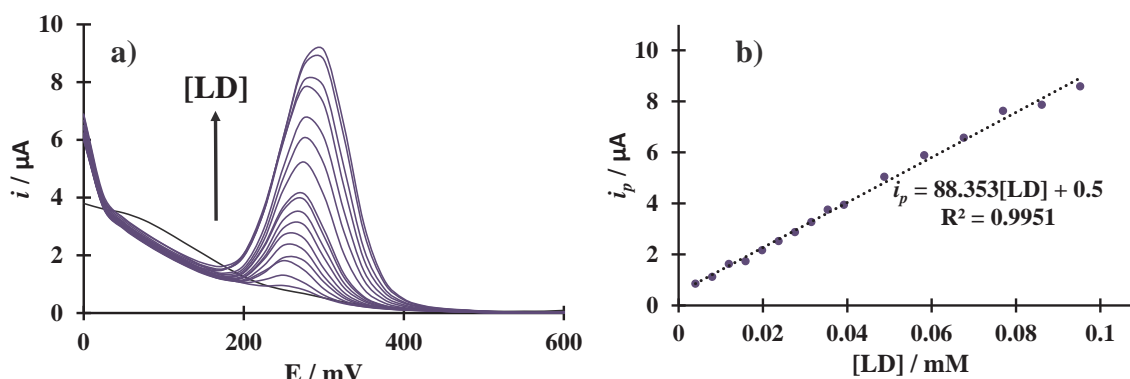


Figura 6.4. a) Familia de voltamperogramas de pulso diferencial para el sistema: EPC/NTCb 0.1M NaCl (pH 7), a diferentes [L-DOPA] 0.03 – 0.11 mM, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ b) curva de calibración i_p vs [L-DOPA].

Los parámetros analíticos calculados a partir de las curvas de calibración de las Figuras 6.2b y 6.4b se obtienen a partir del mismo criterio utilizado con la Voltamperometría cíclica y son mostrados en la Tabla 6.1, en donde se observa que el EPC/NTCb presenta una mayor sensibilidad para la L-DOPA así como un menores límites de detección y cuantificación, concluyendo que la determinación por esta técnica puede ser una alternativa para la determinación y cuantificación de L-DOPA.

Tabla 6.1. Parámetros analíticos calculados para la L-DOPA con un EPC y EPC/NTCb.

LD	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	18.27	3.68	12.28	3.9-104
EPC/NTCb	93.41	3.10	10.34	3.9 -76.9

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

6.1.2 Ácido Ascórbico con un EPC y EPC/NTCb.

En la Figura 6.5a se muestran los VDP en un sistema EPC/ 0.1 M NaCl (pH 7). Al variar la [AA] de 0.003 a 0.11 mM, se observa que la corriente de pico anódico aumenta directamente proporcional con el [AA] con un E_{pa} en 449 mV, a partir de los voltamperogramas de pulso diferencial se construye la curva de calibración con la relación i_p vs [AA], mostrada en la Figura 6.5b.

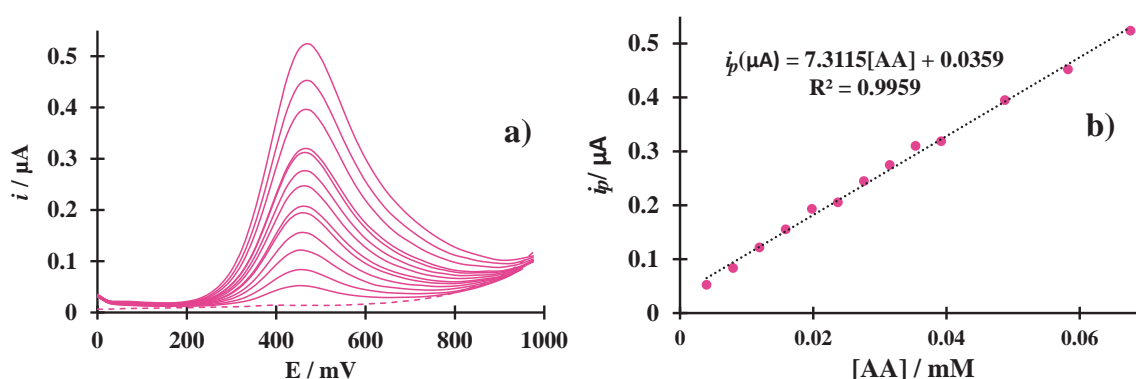


Figura 6.5. a) Familia de voltamperogramas de pulso diferenciales para el sistema: EPC/0.1 M NaCl (pH 7), variando [AA] de 0.003 – 0.067 (mM), $v=50 \text{ mVs}^{-1}$. b) curva de calibración i_p vs [AA].

En el caso del EPC/NTCb para el AA, en la Figura 6.6 se muestra dos voltamperogramas de pulso diferencial, para el EPC (color gris) y EPC/NTCb (color rosa) ambos en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.03 mM AA, en donde se observa un E_{pa} 474 mV, y E_{pa} 424 mV respectivamente, con una separación ΔE_{pa} 40 mV la cual indica que el oxidación se favorece con la modificación, sin embargo la transferencia de carga no se favorece al presentar una corriente muy similar con respecto al EPC.

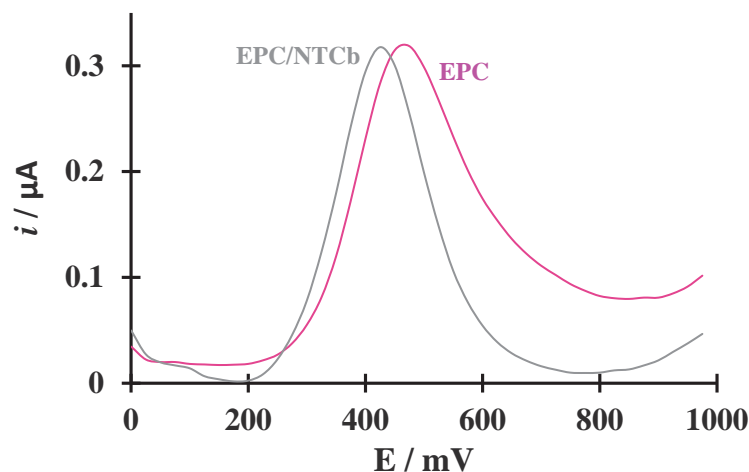


Figura 6.6. Voltamperogramas de pulso diferencial para el sistema: EPC (—) y EPC/NTCb (—), 0.1 M NaCl (pH 7) [AA] 0.03 mM, $\nu=50\text{mVs}^{-1}$.

A continuación, en la Figura 6.7 se muestra los VDP para el sistema EPC/NTCb 0.1 M NaCl (pH 7) al variar la [AA] de 0.03mM a 0.11 mM, a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en donde se observa un E_{pa} en 399 mV. En la Figura 6.7b se muestra la curva de calibración para la obtención de parámetros analíticos los cuales serán comparados con los parámetros obtenidos para el EPC.

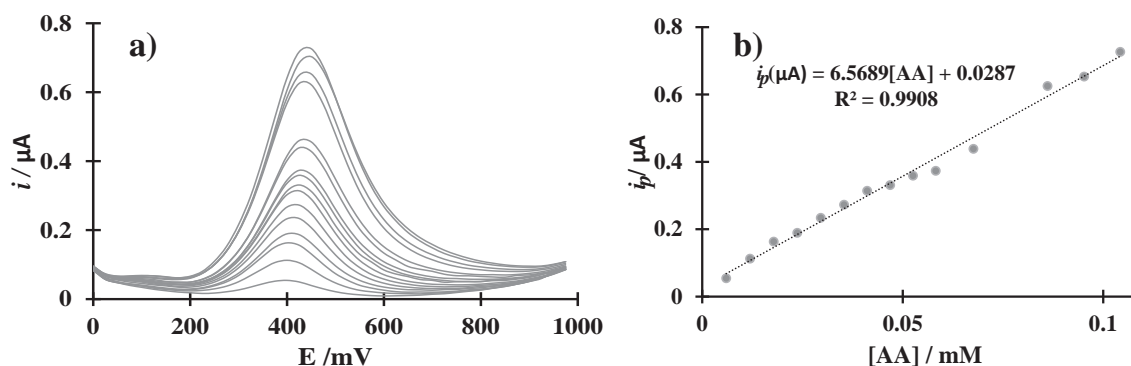


Figura 6.7. Familia de voltamperogramas de pulso diferencial de un EPC/NTCb 0.1M NaCl (pH 7) [AA] 0.03 mM – 0.11 mM, $\nu= 50 \text{ mVs}^{-1}$. Falta b) Curva de calibración i_p vs [AA].

De las Figura 6.5b y Figura 6.7b se obtienen los parámetros analíticos para los dos sistemas presentados EPC y EPC/NTCb que son mostrados en la Tabla 6.2, observando para el AA una sensibilidad menor con el EPC/NTCb, debido posiblemente a la poca interacción de la molécula de AA con los grupos funcionales presentes en las nanoestructuras. En este

sentido se observa una señal de muy ancha que se visualiza en un intervalo de 200 a 600 mV la cual podría interferir en la determinación de L-DOPA, sin embargo los límites de detección y cuantificación se encuentran por debajo del electrodo del EPC.

Tabla 6.2. Parámetros analíticos obtenidos por VDP con un EPC y EPC/NTCb para el AA.

AA	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	7.3	11.19	37.32	3.99-104
EPC/NTCb	6.5	9.33	31.11	3.99-104

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

6.1.3 Ácido Úrico con un EPC y EPC/NTCb.

La Figura 6.8a muestra los VDP para el sistema EPC/0.1 NaCl pH 7 al variar la concentración de AU de 0.003 a 0.09 mM, en donde se observa el pico característico del AU en un potencial de 450 donde el potencial el i_p aumenta conforme se aumenta la [AU]. A partir de lo voltamperogramas obtenidos, se construye la curva de calibración mostrada en la Figura 6.8b la cual presenta un ajuste lineal y con la cual se puede determinar la cantidad de AU en un sistema como el planteado. Los datos obtenidos con el EPC, serán utilizados como referencia para conocer el comportamiento del AU con un EPC/NTCb .

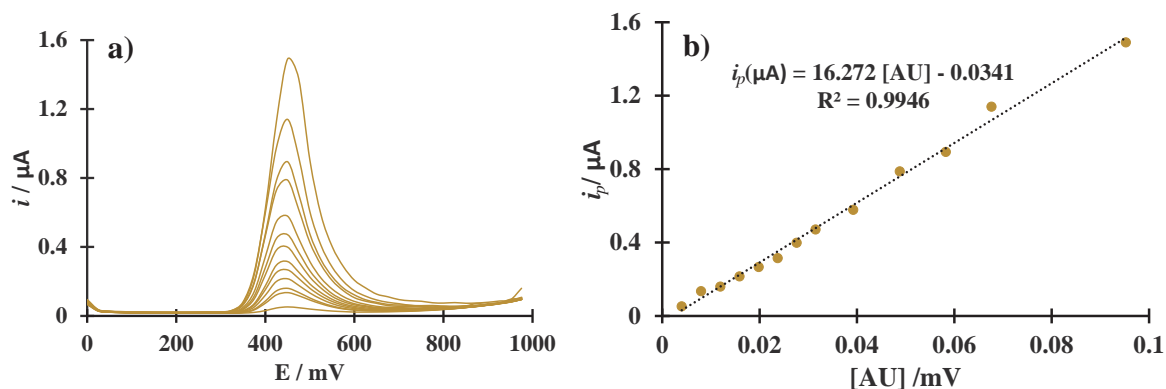


Figura 6.8. Familia de Voltamperogramas diferenciales de pulso obtenidos con un EPC/0.1M NaCl pH 7 [AU] 0.03 – 0.1 mM $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$. b) Curva de calibración i_p vs [AU].

En la Figura 6.9 se muestra la comparación de los voltamperogramas de pulso diferencial para un a) EPC y un b) EPC/NTCb en un sistema 0.1 M de NaCl pH 7, con 0.03 mM de AU en donde se muestra para (a) un potencial de oxidación en 450 mV y para (b) de 400 mV con un ΔE_p de 50 mV, además de observarse un incremento de la corriente para el EPC/NTCb, con respecto al EPC, indicando la existencia de una interacción entre el EPC/NTCb que favorece la actividad electrocatalítica del AU.

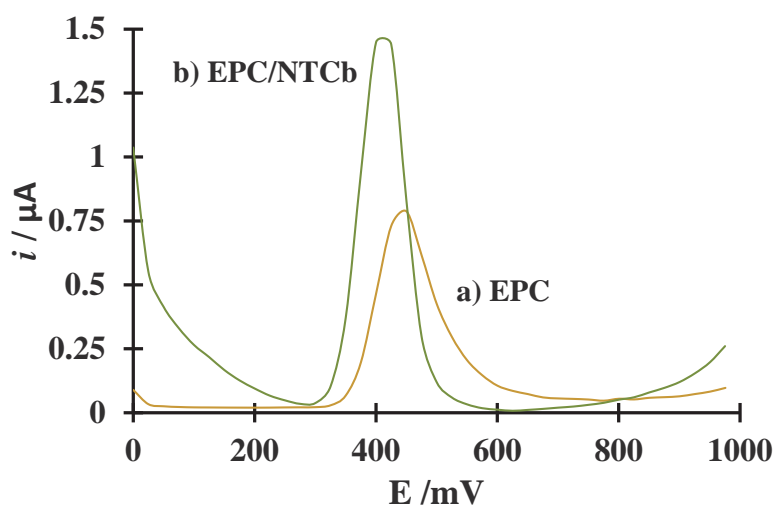


Figura 6.9. Voltamperogramas de pulso diferencial para los sistemas: a) EPC (—) y b) EPC/NTCb (—)/ 0.1 M NaCl (pH 7), 0.03 mM AU, $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Al realizar el estudio por voltamperometría de pulso con un EPC/NTCb en 0.1 M NaCl pH 7 variando la [AU] de 0.003 a 0.1 mM como el mostrado en la Figura 6.10a, es posible la construcción de la curva de calibración para la determinación de los parámetros analíticos.

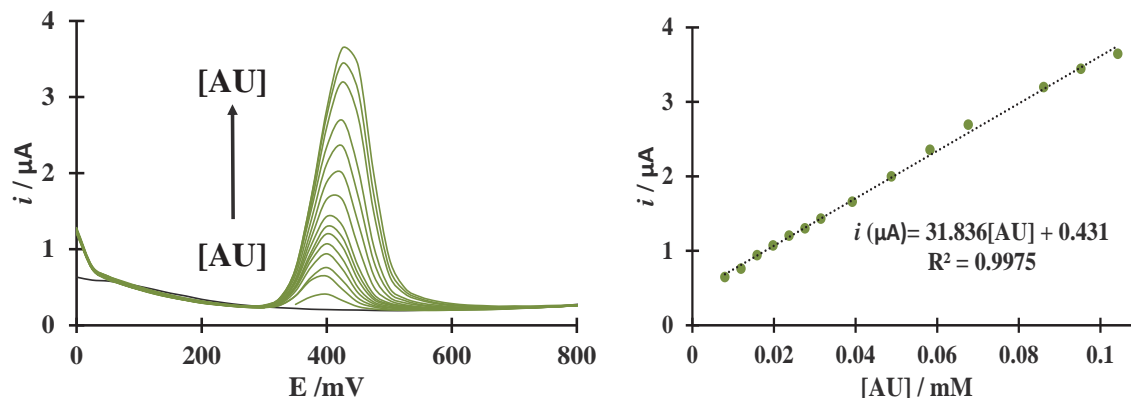


Figura 6.10. a) Familia de voltamperogramas de pulso diferencial con un EPC/NTCb, 0.1M NaCl pH 7 [AU] 0.03 – 0.1 (mM) $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, b) Curva de calibración i_p vs [AU].

En la Figura 6.10b se muestra, la curva de calibración obtenida con un EPC/NTCb la cual presenta un ajuste lineal y de la cual son calculados los parámetros analíticos tal como se mostró para la L-DOPA y el AA. En la Tabla 6.3 se muestran los datos obtenidos para el EPC y EPC/NTCb.

Tabla 6.3. Parámetros Analíticos obtenidos por VDP con un EPC y EPC/NTCb para el AU.

AU	Sensibilidad ($\mu\text{A}/\text{mM}$)	Límite de detección (μM)*	Límite de Cuantificación (μM)**	Intervalo de Linealidad (μM)
EPC	16.27	6.1	20.37	3.9-95
EPC/NTCb	31.8	5.02	16.76	7.9-104

*Límite de detección: $3\sigma+b$, **Límite de cuantificación: $10\sigma+b$

En la Tabla 6.3 se muestra que para el AU, el EPC/NTCb presenta mejor sensibilidad con respecto al EPC, así como menores límites de detección y cuantificación. A lo largo de esta sección hemos descrito que los EPC/NTCb, han presentado mejores parámetros analíticos para la L-DOPA y AU al aumentar la sensibilidad y menores límites de detección

comportamiento que se atribuye a que estos dos presentan una mayor interacción con los NTCb.

Una vez determinados los parámetros analíticos para cada uno de los analitos, se realiza la determinación simultánea con un EPC/NTCb para conocer si es posible separar las señales. Primero se realiza la comparación de L-DOPA y AA; en la Figura 6.11 se muestran los VDP para los sistemas: (—) EPC y (—) EPC/NTCb, en 0.1 M NaCl (pH 7) con 0.1 mM [L-DOPA] y 0.03 mM [AA]. Con el EPC, no se obtiene una resolución de los picos de oxidación, mientras que con el EPC/NTCb se observa un hombro en un E_p en 300 mV correspondiente a la señal de AA y otro en un E_p 410 mV correspondiente a la señal de la L-DOPA, con lo que se puede concluir que la modificación permite detectar la señal de dos analitos L-DOPA y AA, aunque no son separadas completamente.

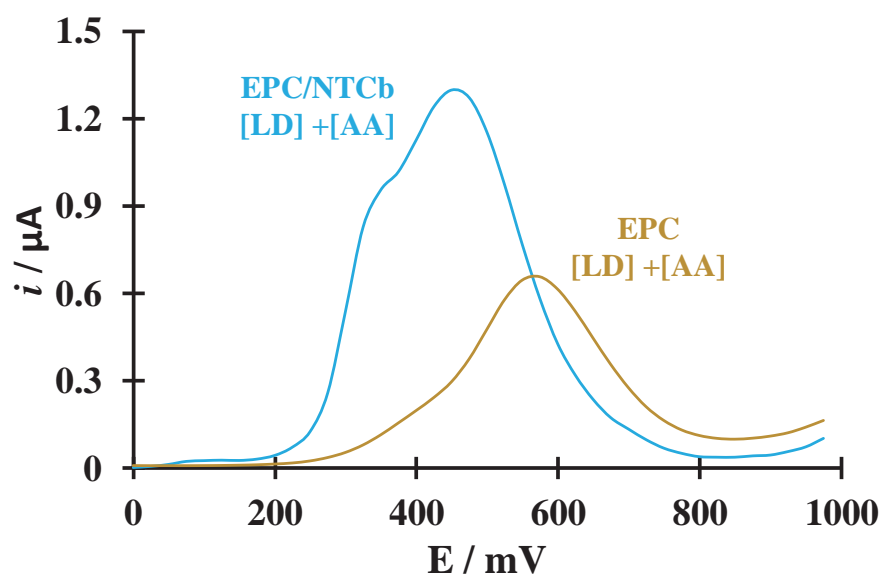


Figura 6.11. Voltamperogramas de pulso diferencial para los sistemas: EPC (—) y EPC/NTCb (—), en 0.1 M NaCl (pH 7), 0.1 mM [L-DOPA] y 0.03 mM [AA].

Al realizar un estudio similar con un EPC/NTCb en 0.1 M NaCl pH 7 en presencia de L-DOPA y AU, (Figura 6.12) se obtuvo el voltamperograma de pulso diferencial, en el cual se observa una definición de los picos correspondientes para cada uno de los analitos. El pico de oxidación de AU se desplaza a 450 mV, con respecto a un sistema en donde solo se encuentra presente el AU mostrado en la Figura 6.10 y el pico de oxidación de la L-DOPA

se mantiene en 250 mV concluyendo que la interacción de ambos (L-DOPA -AU), con un EPC/NTCb presentan selectividad debido a las características que presentan las estructuras.

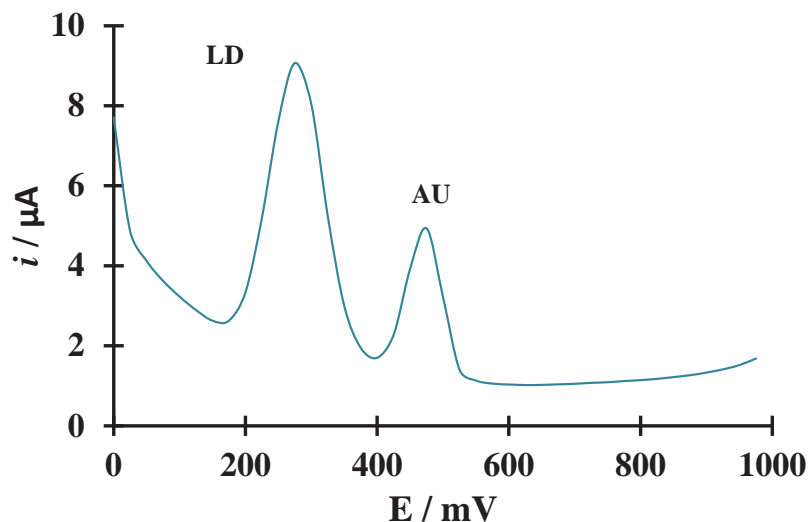


Figura 6.12. Voltamperograma de pulso diferencial para un sistema:EPC/NTCb en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.1 mM L-DOPA y 0.03 mM AA.

Con estos resultados se puede realizar una determinación simultánea de L-DOPA y AU, con una buena resolución de las señales electroquímicas, así como una mayor sensibilidad, no así para el caso de L-DOPA y AA, en donde no se registra una buena separación de las señales.

Con la finalidad de encontrar una modificación que ayude a la separación de los tres analitos se presenta la incorporación de una matriz polimérica, como la β CD a un EPC/NTCb.

Capítulo 7

Modificación de Electrodos de pasta de carbono con una película polimérica de β CD.

La funcionalización superficial de electrodos de pasta de carbono puede llevarse a cabo con materiales como los NTCM o NTCb, como se mostró en el capítulo anterior. Los electrodos con estas modificaciones presentan buena actividad electrocatalítica pero no buena selectividad para determinaciones simultáneas. Debido a esto se propone la incorporación de materiales que favorezcan esta selectividad. Una alternativa es la electropolimerización de β CD sobre la superficie de los electrodos. Esto se realiza siguiendo la metodología propuesta por Roa y col., debido a que la β CD puede formar complejos supramoleculares o de inclusión con AA, AU y L-DOPA. La formación de estos complejos co-ayudan a la selectividad del EPC/NTCb en una determinación simultánea. En este capítulo se describen los resultados de la respuesta electroquímica de L-DOPA, AA y AU al modificar el EPC con β CD y NTCb, proponiendo los métodos de modificación mostrados a continuación:

Modificación 1 (M1), EPC/NTCb- β CD:

Primero se realiza la modificación del EPC con NTCb, tal como se describió en la sección 3.4.2 del Capítulo 3, una vez que se tienen los NTCb sobre el EPC se toma el blanco correspondiente para asegurarse de que los NTCb se encuentren en la superficie del electrodo. Posterior a la obtención del blanco se realiza la electropolimerización de la β CD, sobre el EPC/NTCb, tal como lo realiza Roa y col [52]. En la Figura 7.1a se muestra una representación esquemática de la modificación.

Modificación 2 (M2) EPC/NTCb/ β CD:

La modificación 2 se realiza, haciendo una dispersión de NTCb en una solución de 0.007 M β CD en 0.1 M HCl. Con la ayuda de un agitador magnético, esta dispersión se mantiene en agitación durante 24 hrs; pasado este tiempo se realiza en esta misma solución la

polimerización electroquímica, con 15 ciclos continuos en una ventana -0.5 a 1.5 V. En la Figura 7.2 b se muestra una representación esquemática sobre la modificación.

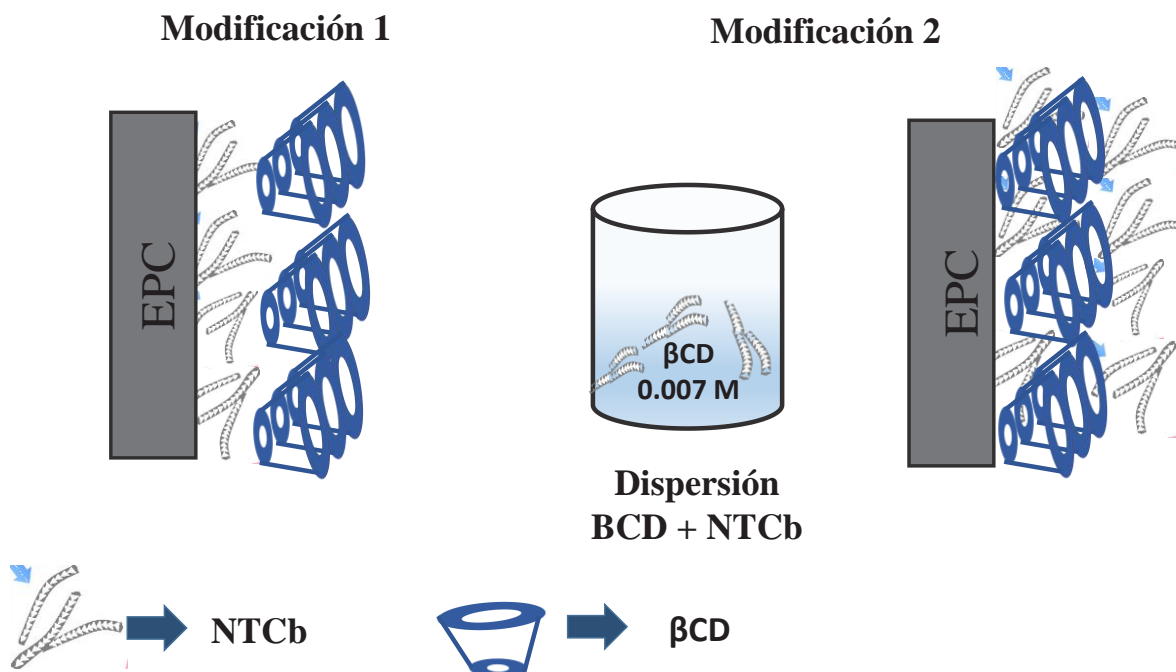


Figura 7.1 Representación esquemática de la modificación del EPC a) M1, b) M2.

En la Figura 7.2a, se presentan los VC obtenidos del sistema: EPC/ 0.007 M β CD, 1 M HClO_4 , a una v de 100 mVs^{-1} (15 ciclos), donde se obtiene las señales características para esta polimerización reportadas en la literatura [49] (ver Anexo IV). Posteriormente en la Figura 7.2b se muestran los VC obtenidos del sistema EPC/M2 1 M HClO_4 , a una v de 100 mVs^{-1} (15 ciclos), se obtiene un comportamiento similar a la electropolimerización de la β CD, sin embargo con una mayor corriente.

En la Figura 7.2c, se presentan los VC obtenidos del sistema: EPC/M3, a una v de 100 mVs^{-1} (15 ciclos), en donde se observa la respuesta típica de la polimerización sobre un EPC asociado a grupos OH reportados por Roa y Col., además de presentar tres señales adicionales, una en un potencial de 600 mV mostradas en la zona anódica y al invertir el barrido de potencial la aparición de dos potenciales de reducción uno en 750 mV y uno en 450 mV, procesos que se asocian a los grupos funcionales presentes en los NTCb ya descritos con anterioridad.

Una vez realizada cada modificación para cada uno de los electrodos en la Figura 7.2d se muestra la respuesta de los electrodos modificados en una solución 0.1 M de NaCl pH 7.

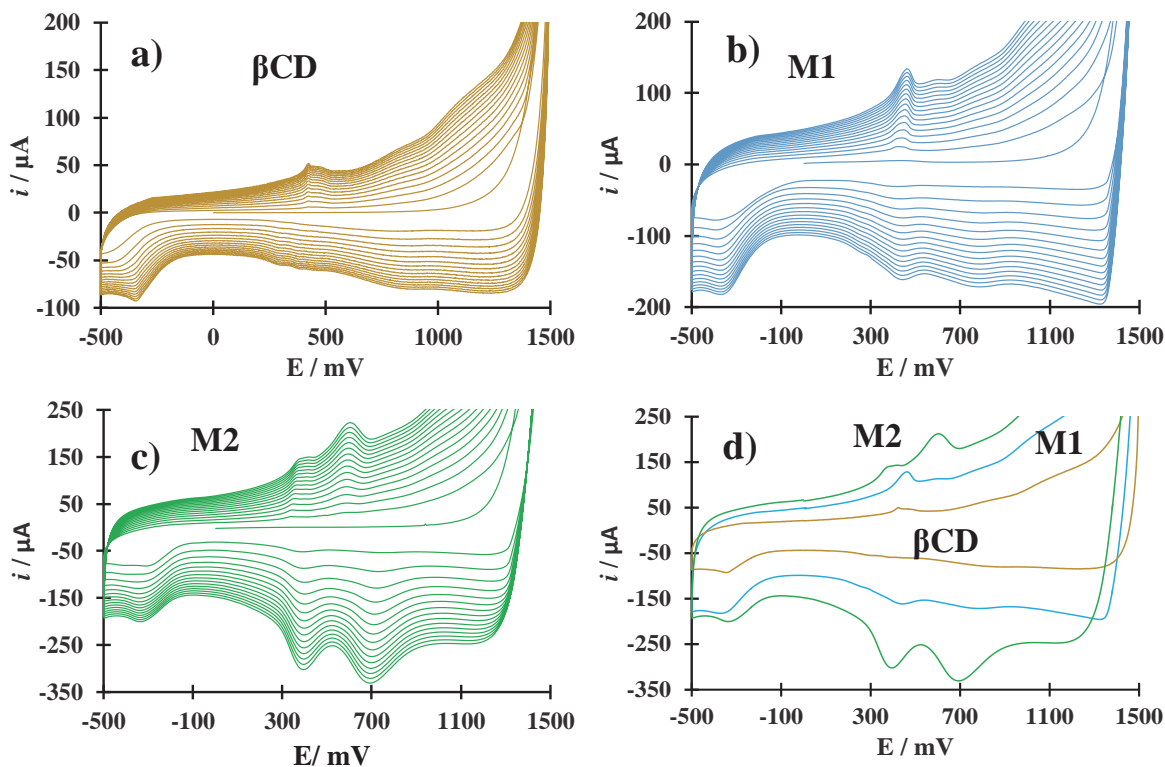


Figura 7.2. Voltamperograma cíclico típico a) realizando 15 ciclos sucesivos de potencial en un intervalo de 1500 a -500mV, para el sistema EPC/ 0.007 M βCD , 1 M HClO_4 , a una ν de 100 mVs^{-1} , b) Respuesta de la Polimerización de βCD 15 ciclos continuos 100 mVs^{-1} , sobre EPC/NTCb, c) Respuesta de la Polimerización de $\beta\text{CD}/\text{NTCb}$ sobre EPC, 15 ciclos continuos 100 mVs^{-1} .

Al modificar la superficie con una película polimérica, es notable el incremento en la corriente capacitiva, por lo que para conocer si cada modificación presenta un cambio para cada sistema, se calcula la carga para cada una de ellas que al ser graficada en función al número de ciclos, como se muestra en la Figura 7.3, mostrará un comportamiento lineal. Si al incrementar el número de ciclos se presenta un cambio en su pendiente éste se relacionaría de inmediato a otro mecanismo de polimerización presente.

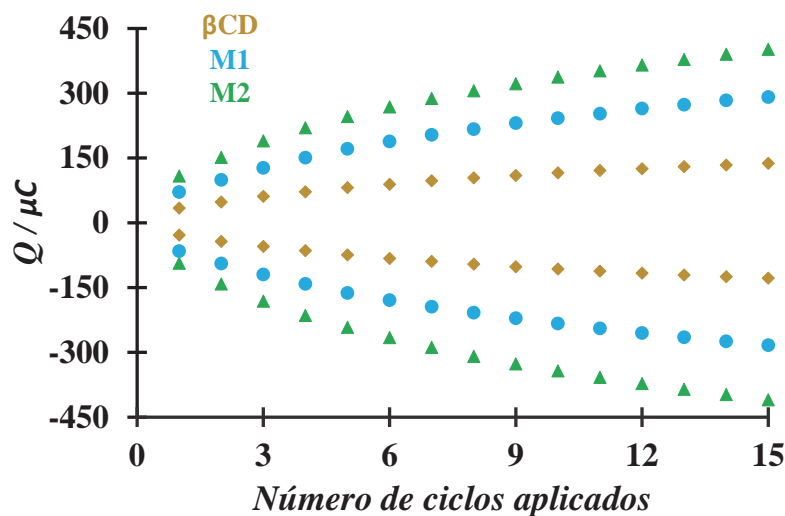


Figura 7.3 Relación Q [μC] vs número de ciclos.

En la literatura, se reporta la formación de los complejos de inclusión para una molécula similar a la L-DOPA, que es la DA. El valor de la constante de complejación reportada es de 3.7 para la DA, además de reportarse el complejo de AA con un valor de 3.6. Estos valores reportados indican que el complejo con mayor afinidad sería el del $\beta\text{CD}/\text{AA}$ [39], antes que el de la L-DOPA, sin embargo al no contar con un reporte del complejo de inclusión entre el $\beta\text{CD}/\text{AU}$, y al ser esta última la molécula menos polar podría presentar un valor de constante más pequeña. Así la interacción simultánea con las películas poliméricas propuestas será de gran interés.

Para comenzar la discusión de estos resultados en la Figura 7.4 se presenta un voltamperograma cíclico con un EPC/ βCD en 0.1M de NaCl pH 7 con 0.18 mM de AA, 0.09 mM de AA y AU, presentes en una misma solución, en donde se observa para un potencial 186 mV la aparición de un primer pico de oxidación asociado al AA. Conforme se varía el barrido de potencial se observa en 432 mV un segundo pico asociado a la oxidación de la L-DOPA y en un potencial de 637 mV el pico asociado a la oxidación de AU.

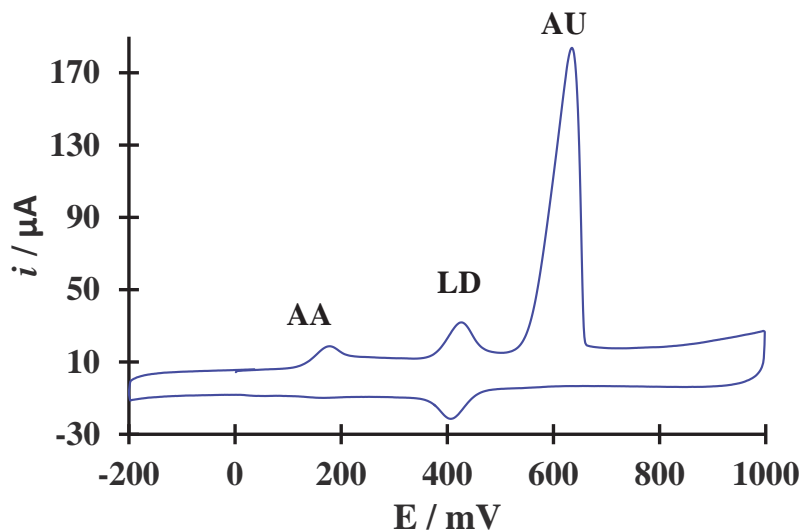


Figura 7.4. Voltamperograma cíclico obtenido con un EPC/ β CD en 0.1 M de NaCl pH 7, con 0.18 mM de AA, 0.09 mM de AA y AU, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

La contribución de la β CD sobre la superficie del EPC favorece la selectividad de los analitos, logrando la separación de los picos de oxidación, ya que el pico de oxidación del AA se desplaza hacia un potencial menor al igual que la separación del ΔE de la L-DOPA así como mostrar un pico de AU más definido con respecto al EPC/NTCb. A continuación, en la Tabla 7.1 se muestra la comparación de los potenciales obtenidos para cada uno de los analitos con el EPC/ β CD y con el EPC/NTCb.

Tabla 7.1. Comparación de los potenciales de la L-DOPA, AA, AU con un EPC/ β CD y EPC/NTCb.

Analito	EPC/NTCb			EPC/ β CD		
	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	ΔE_p	E_{pa} / mV	E_{pc} / mV	ΔE_p
LD	586	180	406	430	406	24
AA	476	---	---	184	---	---
AU	512	---	---	637	---	---

Con la finalidad de conocer los cambios en el proceso redox de cada analito con la β CD, se realizan los estudios de variación de concentración (ver Figura 7.5) para los sistemas: EPC/ β CD en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.1 mM L-DOPA, AA y AU (Figuras a, c y e, respectivamente) a 20 -500 mVs⁻¹. En el caso de la L-DOPA con el criterio de la ecuación de Nernts mostrada en capítulos anteriores, presentaba un proceso cuasireversible con un EPC/NTCb, al modificar con β CD este electrodo presenta un $\Delta E_p = 24$ mV, indicando así, que presenta un comportamiento totalmente reversible. En el caso del AA muestra un desplazamiento hacia un potencial menor con respecto al EPC/NTCb de 29 mV y el AU un desplazamiento hacia un potencial mayor con respecto al EPC/NTCb de 125 mV, así como un comportamiento Gaussiano del pico.

Al realizar el análisis para cada analito de i_p vs $v^{0.5}$, no se obtiene un ajuste lineal, por lo que se procede a graficar i_p vs v (ver ecuación 7.1) obteniendo las tendencias lineales mostradas en las Figuras 7.5b, 7.5d y 7.5f que siguen la ecuación de Laviron (ecuación 7.1) [51], indicando así que estos sistemas se rigen por un proceso adsorptivo, esto debido a especies ancladas en la superficie del electrodo.

$$i_p = \frac{n^2 F T \Gamma A v}{4RT} \quad \text{Ecuación 7.1}$$

Donde i_p es la corriente de pico, n el número de electrones, A el área electroactiva, v la velocidad de barrido, Γ exceso superficial, F constante de Faraday, T temperatura y R constante universal de los gases ideales.

Así se concluye la posible formación del complejo de inclusión entre la β CD y la (L-DOPA, AA, AU) donde estos a su vez presentan una interacción electrostática con la superficie del electrodo.

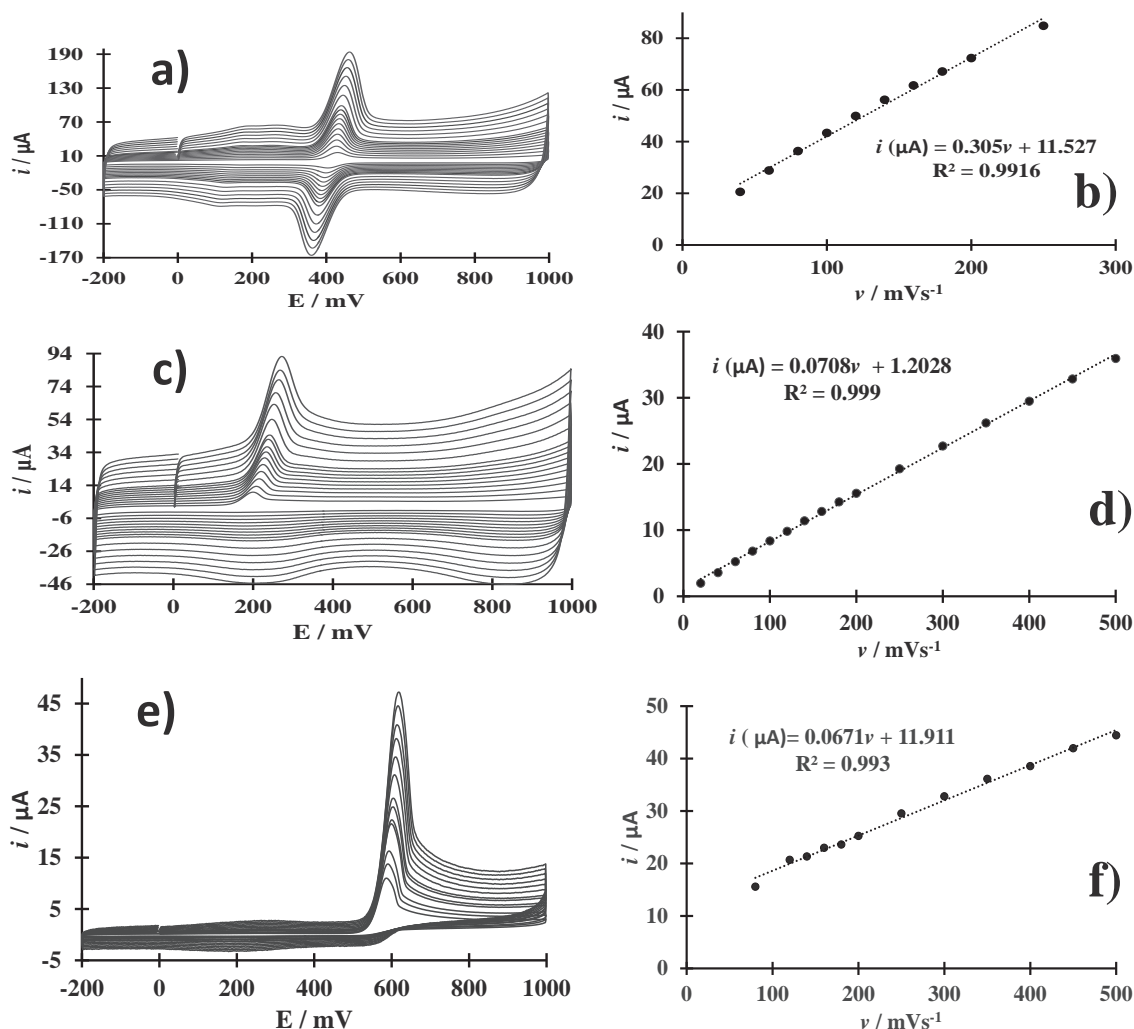


Figura 7.5. a) Familia de voltamperogramas para los sistemas: EPC/ β CD, 0.1 M NaCl (pH 7), $x = 0.1$ mM a diferentes velocidades de barrido: 20 -500 mVs^{-1} , a) $x = \text{L-DOPA}$ b) Comportamiento lineal de i_p en función a la v , c) $x = \text{AA}$ d) Comportamiento lineal de i_p en función a la v , e) $x = \text{AU}$, f) Comportamiento lineal de i_p en función a la v .

Una vez mostrado la contribución de la β CD en un EPC para la L-DOPA, AA y AU y también la comparación de la respuesta obtenida de estas con un EPC/NTCb, se presenta la respuesta de los EPC modificados con (M1 y M2) para cada una de las moléculas.

7.1 L-DOPA.

A continuación se presenta la comparación de la familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos con los electrodos EPC/ β CD ($\bullet\bullet\bullet$), EPC/M1 ($—$) y EPC/M2 ($—$), en un sistema 0.1 M NaCl pH 7 al variar de 0.003 – 0.11 mM la [L-DOPA], Figura 7.6, en donde se

observa para el EPC/ β CD, E_{pa} = 478 mV y un E_{pc} = 438 mV obteniendo un ΔE_p = 40 mV. Este valor de acuerdo con la ecuación de Nernst indica que la reacción redox mostrada es una reacción electroquímica reversible. Al analizar los resultados obtenidos con el EPC/M2, se observa un ligero incremento en la corriente capacitiva, el inicio de la reacción de redox comienza en un potencial menor 378 mV para la concentración más baja vs 424 mV del EPC/ β CD. Este valor indica que los NTCb añadidos al sistema favorecen la actividad electrocatalítica de la L-DOPA a estas condiciones, el E_{pa} 415mV y E_{pc} = 371 mV con un ΔE_p = 44 mV valor que indica que la reacción electroquímica es una reacción reversible. Además de observarse para el EPC/M2 el doble de la respuesta obtenida en corriente con intervalos mayores entre cada concentración, así como una forma gaussiana la cual denota un pico con mayor definición con respecto al EPC/ β CD.

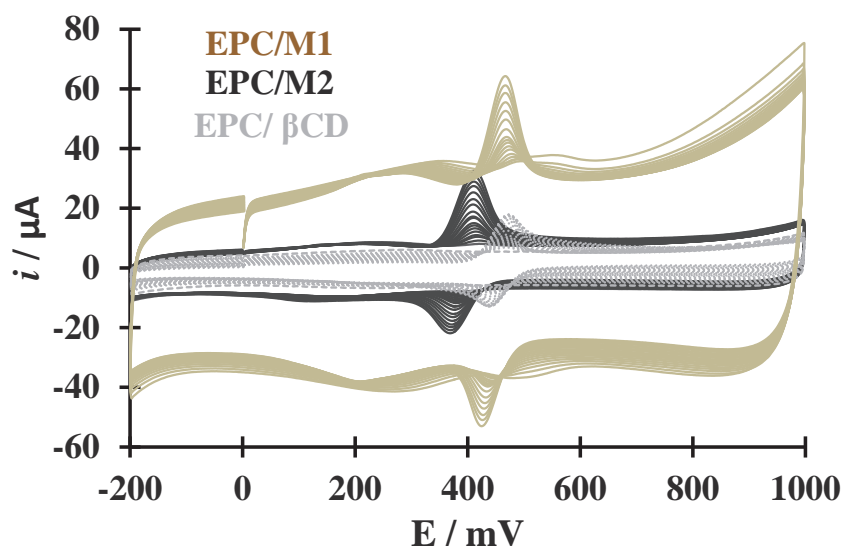


Figura 7.6. Familia de voltamperogramas cíclicos para un EPC/ β CD (···), EPC/M1 (—) EPC/M2 (—), 0.1 M NaCl al variar la [L-DOPA] 0.003-0.11 mM, ν = 50 mVs⁻¹.

A partir de la familia de voltamperogramas de la Figura 7.6 se obtienen las curvas de calibración mostradas en la Figura 7.7. Las curvas mostradas en a y b, se obtienen restando la contribución de la corriente capacitiva de los electrodos, en la Figura 7.7a, se muestra la curva de calibración obtenida para el EPC/ β CD en un intervalo de concentración de 0.003 a 0.13 mM de L-DOPA, observando dos intervalos uno que ajusta linealmente 0.003 s 0.06 mM y del cual se pueden obtener parámetros analíticos que serán mostrados más adelante.

En un segundo intervalo de 0.06 a 0.13 mM no se puede realizar un ajuste lineal debido a la adsorción de la L-DOPA en el electrodo, por lo tanto no sería posible con un electrodo modificado con β CD hacer una determinación de ésta en solución a esas concentraciones bajo las condiciones propuestas.

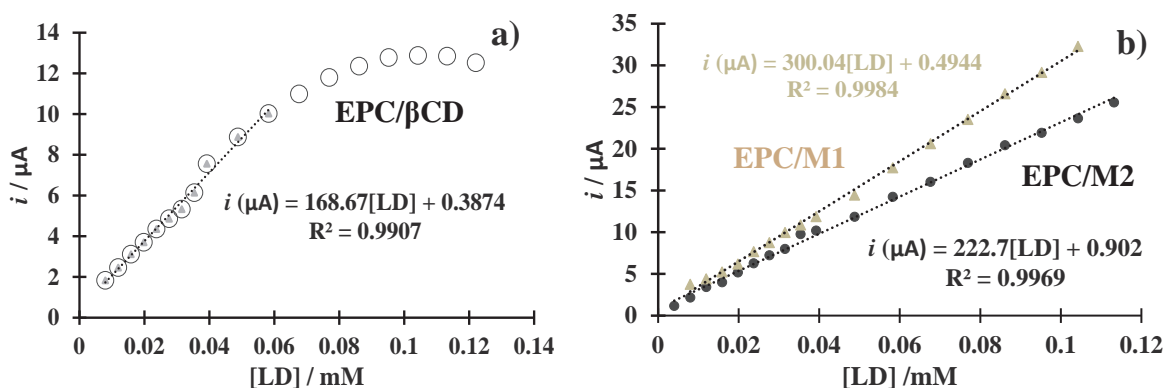


Figura 7.7. Curvas de Calibración i_{pa} vs [L-DOPA], a) EPC/ β CD, b) EPC/M1 (Δ) y EPC/M2 (\bullet).

Al comparar el EPC/M1 y EPC/M2 (Figura 7.7b), las corrientes obtenidas con las modificaciones M1 y M2 son 2 veces más grandes que las obtenidas con un EPC/ β CD ver Figura 7.7a, esto asociado a que las NTCb están aportando una mejor actividad electrocatalítica. Se observa además que el intervalo de linealidad es mayor para ambas modificaciones, así como un incremento en la pendiente (término asociado a la sensibilidad del electrodo) para EPC/M1 y EPC/M2, comparaciones realizadas con respecto al EPC/ β CD, destacando así que la mayor sensibilidad la presenta la modificación del EPC/M1. Se concluye entonces que la L-DOPA puede ser determinada con este electrodo bajo las condiciones propuestas.

El análisis de los potenciales de oxidación / reducción para la L-DOPA son mostrados a continuación en la Tabla 7.2, en los cuales se observa el desplazamiento de los potenciales anódico/ catódico hacia potenciales menores en el caso del potencial de pico anódico y hacia potenciales mayores en el caso de potencial de pico catódico. Este desplazamiento indica el favorecimiento de la reacción redox hacia un proceso reversible.

Tabla 7.2. Potenciales de pico anódico catódico obtenidos para a L-DOPA con los diferentes electrodos.

Analito	EPC/NTCb		EPC/ β CD		EPC/M1		EPC/M2	
	$E_{pa} /$ mV	$E_{pc} /$ mV	$E_{pa} /$ mV	$E_{pc} /$ mV	$E_{pa} /$ mV	$E_{pc} /$ mV	$E_{pa} /$ mV	$E_{pc} /$ mV
LD	586	180	473	436	472	427	430	398

A partir de la tabla 7.2 es posible el cálculo del ΔE_p , parámetro que sirve para determinar si se presenta un sistema cuasireversible o reversible con la ayuda de la ecuación de Nernts, y considerando $n = 2$. A continuación en la Tabla 7.3 se muestran los ΔE_p para cada uno de los electrodos.

Tabla 7.3. ΔE_p obtenidos para la L-DOPA con los electrodos modificados.

LD	ΔE_p
EPC/NTCb	406
EPC/ β CD	37
EPC/M1	45
EPC/M2	32

Se observa para los electrodos con β CD un valor pequeño comparado con el EPC/NTCb indicando que se favorece la reversibilidad, sin embargo, el EPC/M2 presenta la menor relación de ΔE_p por lo que el sistema con mayor reversibilidad es éste.

Para conocer si los NTCb contribuyen al proceso de transferencia de masa en el sistema EPC/ β CD, en la Figura 7.8a y b se muestran los voltamperogramas cíclicos para los electrodos EPC/M1 y EPC/M2 respectivamente, en un sistema 0.1 M NaCl pH 7 al variar la velocidad de barrido de potencial en un intervalo de 20 – 500 mVs⁻¹. Los ajustes de i_p vs v , (ver Figuras 7.8 b y d), para ambos electrodos muestran un comportamiento lineal, indicando que los NTCb presentes en el sistema no contribuyen en el cambio del proceso de transferencia de masa debido a que el proceso está controlado por la adsorción, tal como

se describió para el EPC/ β CD, descrito para la L-DOPA en la Figura 7.5a. En el caso del EPC/M1 la adsorción se da en un intervalo de 20 a 250 mV y para el caso del EPC/M2 en todo el intervalo de velocidades de barrido de potencial utilizadas.

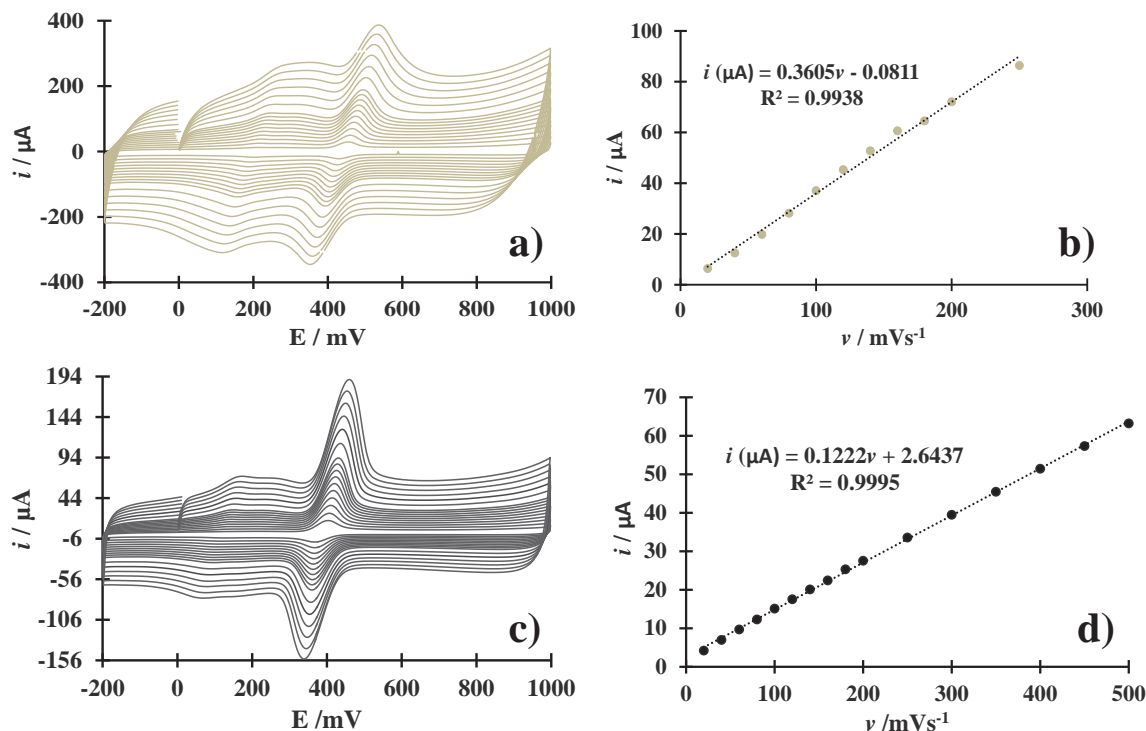


Figura 7.8. a) Familia de voltaperogramas cíclicos para un a) EPC/M1 y c) EPC/M2 ambos en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.1 mM L-DOPA al variar la velocidad de barrido de 20-50 mVs^{-1} , c y d (Ajuste i_p vs v) para cada electrodo respectivamente.

Cabe mencionar que los picos seguidos en este análisis son los correspondientes a la zona anódica debido a que la β CD logra la selectividad de los analitos. De no haber sido posible se pudo haber seguido el pico de la L-DOPA asociado a reducción.

El criterio utilizado a lo largo de este trabajo fue la relación i_{pc}/i_{pa} debido a que la L-DOPA presenta un mecanismo cuasireversible con la presencia de una reacción química acoplada con los NTCb. En este sentido en la Figura 7.9 se presenta la relación $|-i_{pc}/i_{pa}|$, obtenidos para el EPC/NTCb, EPC/ β CD, EPC/M1 y EPC/M2. Observado lo siguiente:

Al comparar la relación $|-i_{pc}/i_{pa}|$ para el EPC/NTCb vs EPC/ β CD se observa que esta relación tiende a 1, esto se atribuye a que la velocidad de la reacción electroquímica se ve favorecida por encima de la reacción química eacción química acoplada (RQA) presente. Al añadir las modificaciones M1 y M2 se observa una contribución de los NTCb en el

sistema combinado con la β CD ya que la relación calculada para el EPC/M1 muestra la mejor contribución al minimizar la RQA; es decir, para este electrodo el mecanismo presente sería una reacción electroquímica estaría tendiendo a la reversibilidad con la presencia de una reacción química acoplada.

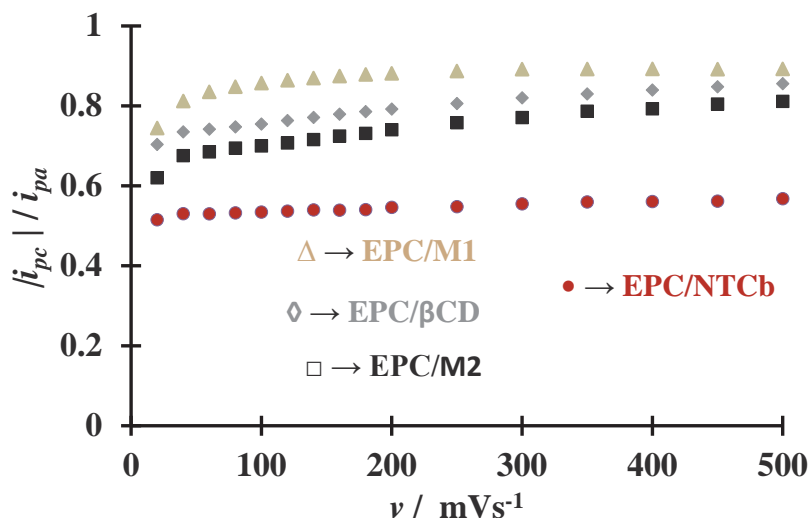


Figura 7.9. Relación $(|i_{pc}| / i_{pa})$ vs v , obtenidas a partir de los voltamperogramas cíclicos variando la velocidad de barrido.

En la primera sección de este apartado se mostró el comportamiento de la L-DOPA, AU y AA con un EPC/ β CD. A partir del estudio por voltamperometría cíclica variando la velocidad de barrido se obtuvo que el sistema descrito no es controlado por la difusión como en el caso del EPC/NTCb sino por la adsorción para los tres analitos. Una vez determinado esto, se presentan los resultados con la M1 y M2 para conocer la contribución de los NTCb a los electrodos con β CD. A partir de los estudios realizados para la L-DOPA por VC variando la velocidad de barrido de potencial, se determinó que al añadir los NTCb a los EPC/ β CD por los dos métodos propuestos el sistema se mantenía como un proceso adsorptivo, totalmente reversible con un ΔE_p menor para el EPC/M2 y a partir del estudio por VC variando la concentración de L-DOPA, se determinó una mejor sensibilidad para la modificación M1. Como conclusión los NTCb presentan un aporte en el comportamiento de la L-DOPA en la mejora para la determinación de parámetros analíticos.

El objetivo de las modificaciones hasta el momento es lograr una mejor selectividad para una determinación simultánea de L-DOPA, AA y AU, es por ello que es importante el

estudio del comportamiento de las especies en soluciones separadas. A continuación, se presenta los resultados obtenidos para el AU en presencia del EPC/ β CD, EPC/M1 y EPC/M2 siguiendo la misma metodología utilizada para la L-DOPA presentada en este apartado.

7.3 Ácido Úrico.

En el apartado anterior se mencionó que a partir de un estudio por VC variando la velocidad de barrido de potencial con un EPC/ β CD para el AU, el potencial de oxidación característico se desplazaba hacia un potencial de mayor energía con respecto al EPC/NTCb. La contribución de los electrodos M1 y M2 se muestran a continuación en la Figura 7.10a en donde se presentan una familia de Voltamperogramas con un EPC/ β CD (—), EPC/M1 (—) y EPC/M2 (—) en un sistema 0.1 M de NaCl (pH 7). Al variar la concentración de AU de 0.003 - 0.11 mM se observa que las modificaciones M1 y M2 aportan una mayor contribución de la corriente capacitiva indicando así que se encuentran presentes la nanoestructuras en el sistema con respecto al EPC/ β CD. El potencial de oxidación del AU se muestra muy cercano en el caso de EPC/ β CD y el EPC/M1 ubicado en 600 mV, en el caso del EPC/M2 el potencial se desplaza ligeramente hacia un potencial mayor llegando a 620 mV. Este potencial puede favorecer la separación de picos entre analitos en una determinación simultánea.

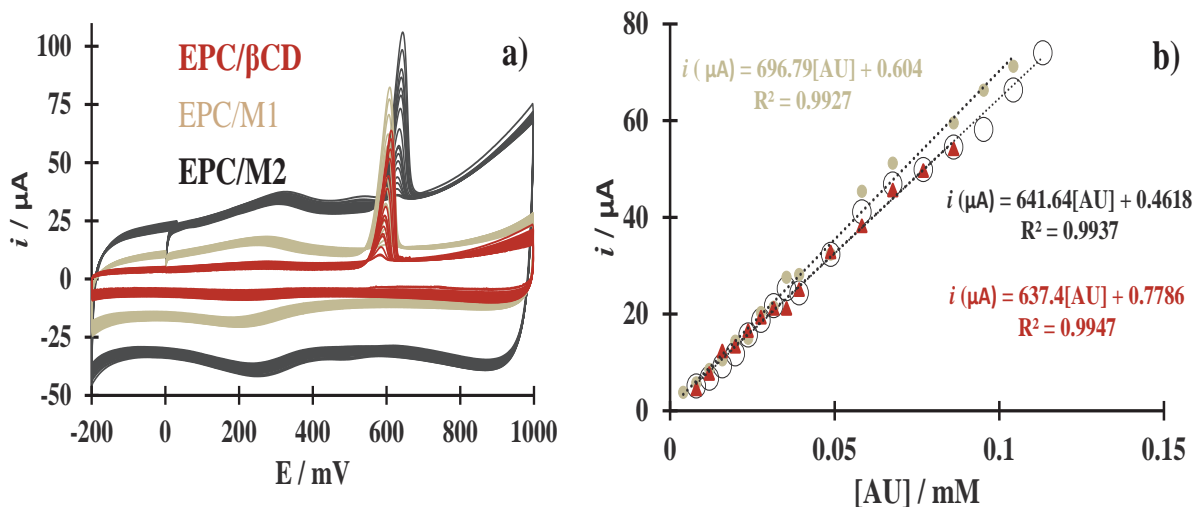


Figura 7.10. Familia de voltamperogramas cíclicos para un EPC/βCD (—), EPC/M1 (—) EPC/M2 (—), 0.1 M NaCl al variar la [AU] 0.003-0.12 mM, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, b) Curvas de calibración i_p vs [AU], βCD (Δ), M1 (•), M2 (O).

A partir de la familia de Voltamperogramas de la Figura 7.10a se obtienen las curvas de calibración correspondientes para cada una de las modificaciones, observando un aumento de la sensibilidad del electrodo para el EPC/M1 debido a que presenta una mayor pendiente.

En la Figura 7.11a y c se presentan los resultados obtenidos estudios por Voltamperometría cíclica variando la velocidad de barrido de potencial de 20- 500 mVs^{-1} para el EPC/M1 y EPC/M2 en 0.1 M de NaCl con 0.1 mM de AU. En donde se observa para el EPC/M1 un pico de oxidación para el AU con mayor definición, es decir un comportamiento gaussiano con respecto al EPC/M2. Esto indicaría que existe una mayor interacción del AU con la matriz formada en la superficie del EPC/M1.

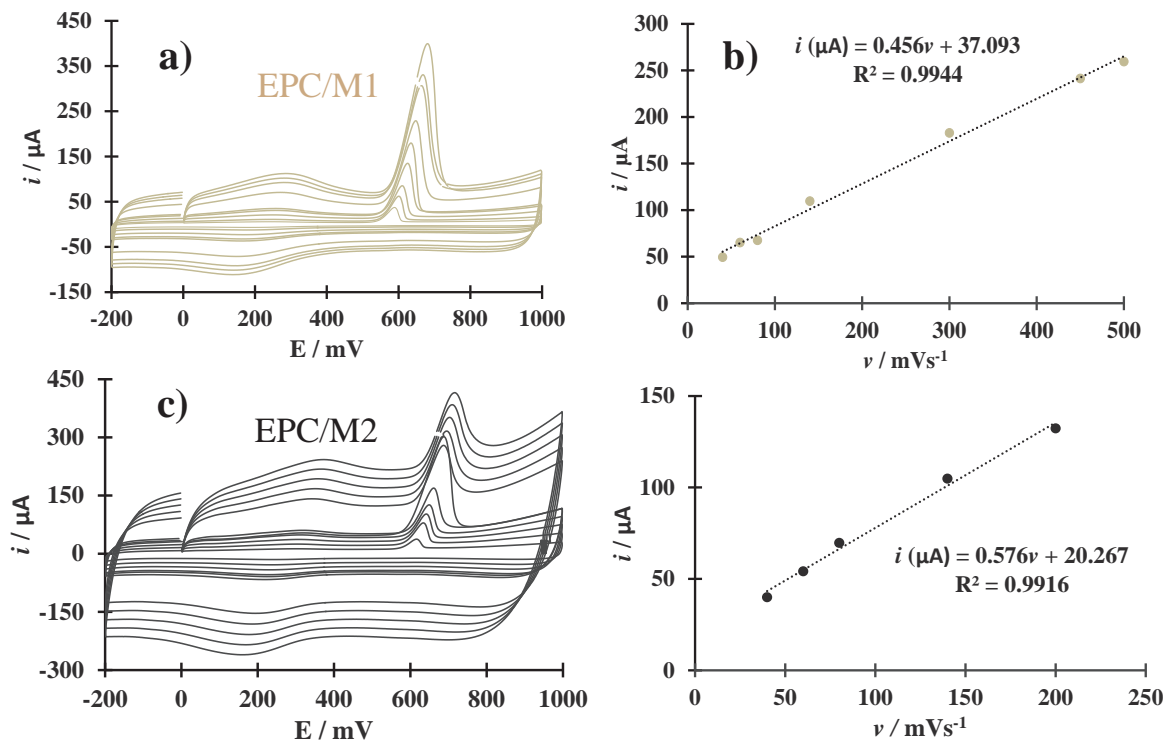


Figura 7.11. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para un a) EPC/M1 y c) EPC/M2 ambos en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.1 Mm AU al variar la velocidad de barrido de 20-50 mVs^{-1} , c y d (Ajuste i_p vs v) para cada uno de los electrodos respectivamente.

Al realizar el ajuste de i_p en función a la v se observa un ajuste lineal para ambos electrodos (M1 y M2), asociado a que el sistema se comporta como un sistema adsorptivo según la ecuación de Laviron. Dado la respuesta, esta interacción resulta un comportamiento afin con las modificaciones, en el que las especies se encuentran en la superficie del electrodo, en este sentido en la Tabla 7.4 se presentan los intervalos de velocidades en los que el AU se comporta como un sistema adsorptivo.

Tabla 7.4. Intervalo de velocidades para un sistema controlado por la adsorción, obtenidas para el AU con un EPC/ β CD, EPC/M1 y EPC/M2.

AU	Intervalo de v / mVs^{-1}	Transporte de Masa
EPC/ β CD	20 - 500	Adsorción
EPC/M1	40 -500	Adsorción
EPC/M2	40-200	Adsorción

Concluyendo para este apartado que el intervalo de velocidad mostrado en la Tabla 7.4, indica para el AU con un EPC modificado con β CD-NTCb y bajo las condiciones propuestas, se comporta como un proceso no reversible debido a que no existe la aparición de ningún pico de reducción asociado al AU. El ajuste lineal obtenido de la relación i_p vs v indica un proceso adsorptivo para todos los casos propuestos. El potencial de oxidación del AU con el EPC/M2 con respecto a la β CD es ligeramente mayor, desplazamiento que será de utilidad para una determinación simultánea de L-DOPA en presencia de AU.

Es importante resaltar que en este apartado no se muestra la respuesta del AA con las modificaciones planteadas, debido a que al realizar una determinación simultánea esta señal desaparece por completo al estar en presencia de L-DOPA y AU.

En el siguiente apartado se presentan los resultados obtenidos para los electrodos descritos en este capítulo por la técnica de VDP para una determinación simultánea de moléculas.

7.3 Determinaciones Simultáneas con VDP

7.3.1 Determinación simultánea con β CD.

En la Figura 7.12b se muestran los la familia de voltamperogramas de pulso diferencial, para el sistema EPC/ β CD en 0.1 M de NaCl pH 7, en donde se fijó la concentración en 0.09 mM del AA y AU y se varia la concentración de 0.003 – 0.09 mM L-DOPA. Para dar inicio al estudio se añade una [AA] 0.09 mM y se toma un primer voltamperograma mostrado en la Figura 7.12a (---), en donde se observa el AA en un potencial de 174 mV. Posterior a esto al mismo sistema se añade 0.09 mM de AU 0.09 mM y se toma nuevamente un voltamperograma (—). Al estar presente el AU, se observa la disminución de la señal correspondiente al AA y la aparición del AU, indicándo una posible competencia para la formación del complejo de inclusión. Al comenzar a añadir L-DOPA al sistema tal como se muestra en la Figura 7.12b, los voltamperogramas variando la [L-DOPA] la señal correspondiente al AA desaparece por completo y el AU presenta una señal constante durante las adiciones de L-DOPA, y con respecto a esta última un aumento en la corriente al aumentar la concentración, comportamiento que indica que sí se podría cuantificar la L-DOPA en presencia de los interferentes con un EPC/ β CD.

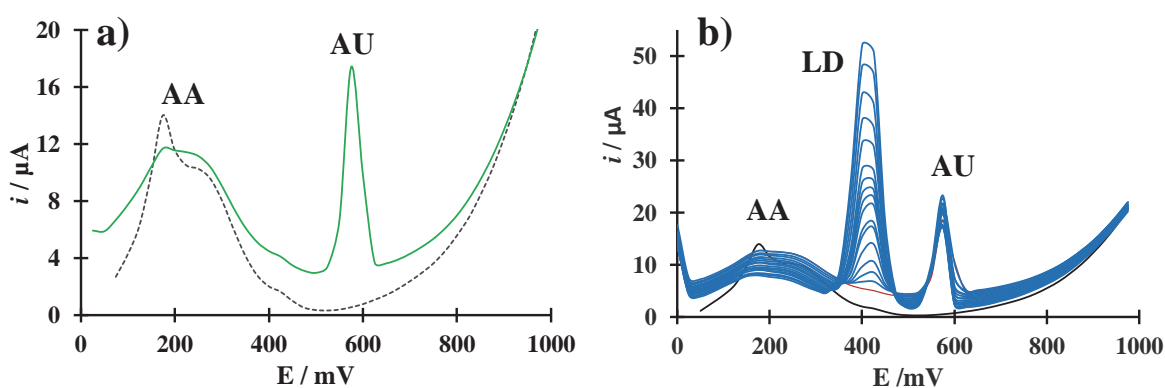


Figura 7.12. a) Voltamperogramas diferenciales de pulso para un EPC/ β CD en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.09 mM AA (---) y 0.09AU (—), b) Familia de voltamperogramas diferencial de pulso con una concentración fija 0.09 mM de AA y AU y variando 0.003-0.09 mM de L-DOPA.

Más adelante serán presentados los parámetros analíticos calculados para esta modificación. A continuación se presentan los resultados obtenidos para un EPC/M1.

7.3.2 Determinación simultanea EPC/M1.

En la Figura 7.13b se muestra la familia de voltamperogramas diferenciales de pulso para el sistema EPC/ β CD en 0.1 M de NaCl pH 7, en donde se fija la concentración en 0.09 mM de AA y AU y se varia la concentración de 0.003 – 0.09 mM L-DOPA, al igual que en la modificación con β CD en la Figura 7.13a se muestran la señal correspondientes de 0.09 mM de AA (---) en un potencial de 200 mV y en color verde la adición de 0.09 mM AU observando una mayor señal de AU con respecto al EPC/ β CD al adicionar la L-DOPA. En la Figura 7.13b se muestra la desaparición de la señal correspondiente al AA y el aumento de la señal de L-DOPA conforme se varia la concentración de esta, el comportamiento es muy similar al EPC/ β CD debido a que solo en un pequeño intervalo de [L-DOPA] es posible la cuantificación de esta, en este sentido que se concluye que el comportamiento es similar porque la interacción es directa entre los analitos y la película polimérica que está cubriendo la señal de los NTCb.

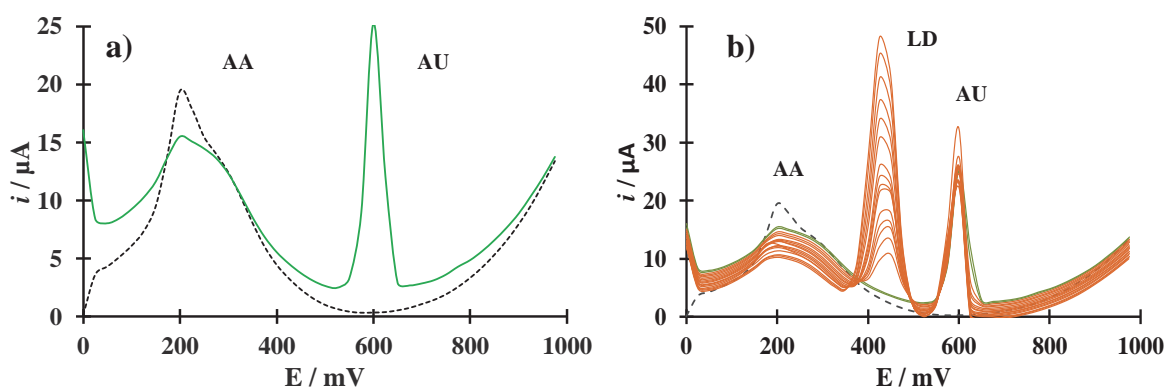


Figura 7.13. a) Voltamperogramas diferenciales de pulso para un EPC/M1 en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.09 mM AA (---) y AU (—), **b)** Familia de voltamperogramas diferencial de pulso con una concentración fija 0.09 Mm de AA y AU y variando 0.003-0.09 mM de L-DOPA.

7.3.3 Determinación simultanea EPC/M2.

En la Figura 7.14b se muestran los la familia de voltamperogramas diferenciales de pulso para el sistema EPC/M2 en 0.1 M de NaCl pH 7, en donde se fijó la concentración en 0.09 mM de AA y AU y se varia la concentración de 0.003 – 0.09 mM L-DOPA. Al iniciar este estudio se añade el AA y posterior el AU para lo cual se analiza la Figura 7.14a en la cual en color negro discontinuo la señal correspondiente de 0.09 mM de AA en un potencial de

174 mV, y AU en un potencial de 575 mV la señal del AU muestra una corriente menor en comparación de las dos modificaciones anteriores presentadas y al incorporar a la solución la L-DOPA y variar su concentración (Figura 1.16b) esta presenta un pico mayor definido que con los sistemas anteriores que se traduciría en una mejora de los parámetros analíticos.

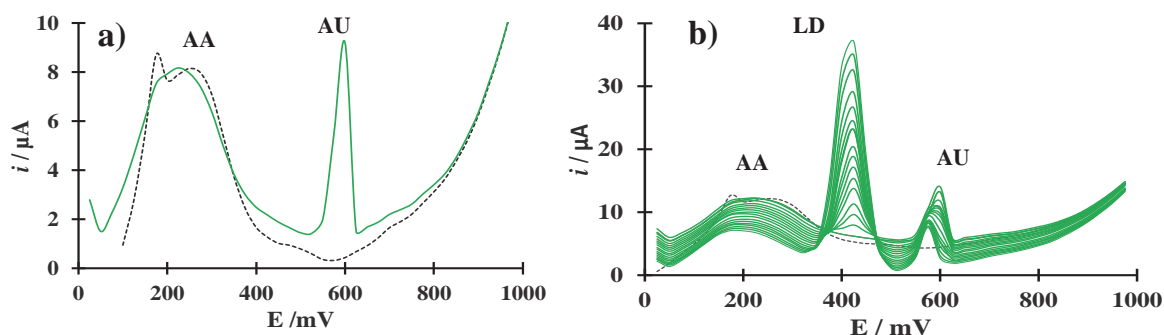


Figura 7.14. a) Voltamperogramas de pulso diferencial para un sistema: EPC/M2 en 0.1 M NaCl (pH 7), con 0.09 mM AA (---) y AU (—), b) Familia de voltamperogramas diferencial de pulso con una concentración fija 0.09 Mm de AA y AU y variando 0.003-0.09 mM de L-DOPA.

Una vez analizados los sistemas simultáneos (L-DOPA, AA, AU) para el EPC/ β CD, EPC/M1 y EPC/M2, se concluye que es posible la determinación de L-DOPA en presencia de sus interferentes debido a que el polímero añadido a los electrodos presenta una buena selectividad ante los analitos. Al construir las curvas de calibración para cada uno de ellos mostradas en la Figura 7.15, se observa una mayor pendiente para el EPC/ β CD que se puede traducir en una mayor sensibilidad sin embargo, en este electrodo y el EPC/M2 solo es posible cuantificar la L-DOPA en un rango de concentración pequeño, a diferencia del EPC/M2 el cual presenta dos intervalos lineales y el rango de la curva de calibración es mayor, respuesta atribuida a que en esta modificación (M2) se encuentran presentes de forma uniforme los NTCb y la β CD sobre el EPC.

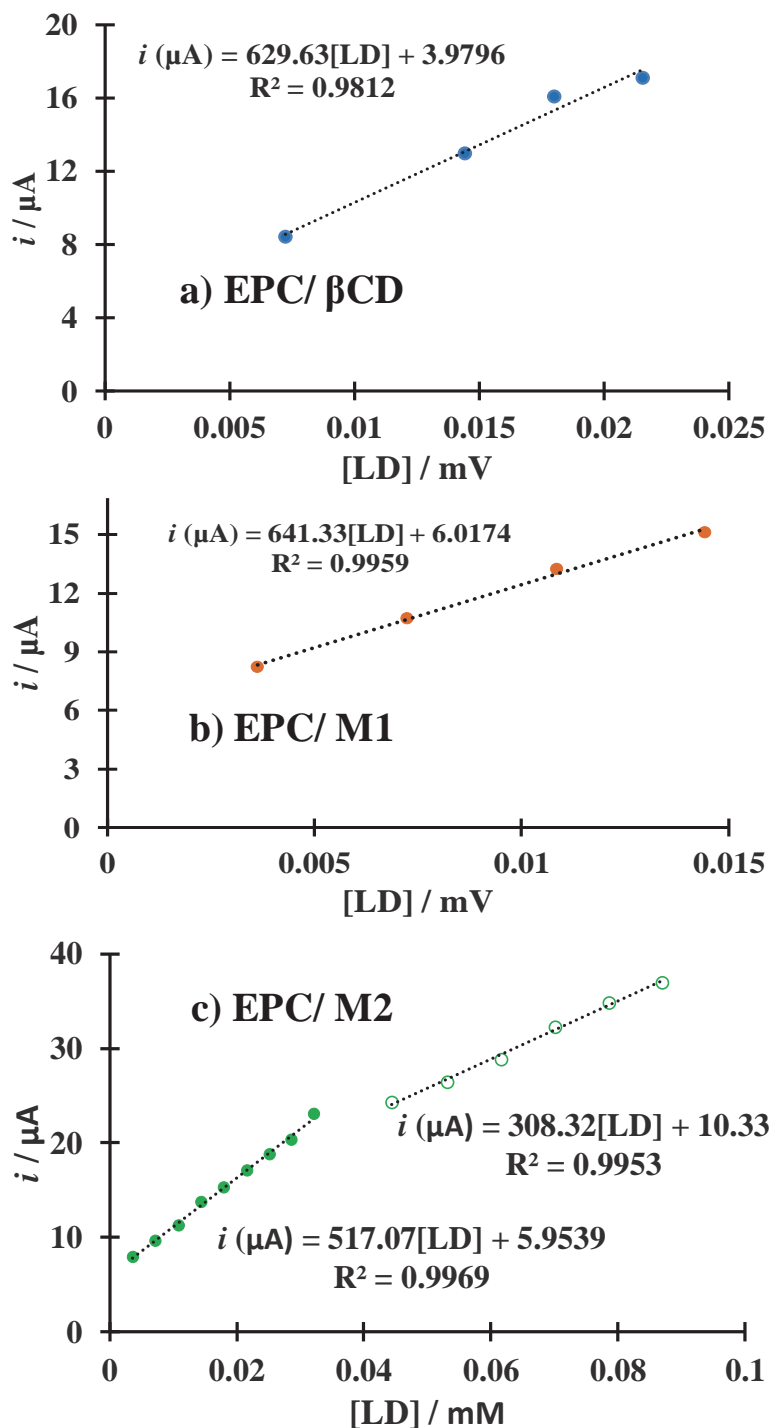


Figura 7.15. Curvas de calibración de los voltamperogramas diferenciales de pulso obtenidos de las Figuras 7.15, 7.16 y 7.17 a) EPC/ β CD b) EPC/M1 y c) EPC/M2.

CONCLUSIONES

En este trabajo se demuestra por primer vez, que los electrodos de pasta de carbono modificado con NTCb presentan una alternativa como sensores electroquímicos para L-DOPA, AA y AU en soluciones separadas así como para determinaciones simultaneas de L-DOPA y AU.

Al comparar el EPC sin modificar, los NTCb presentan una alternativa para mejorar parámetros cinéticos y analíticos para la L-DOPA, como se muestra a continuación:

- $k^{\circ}_{EPC} > k^{\circ}_{NTCb}$; $0.003 \text{ cms}^{-1} < 0.017 \text{ cms}^{-1}$.
- $\alpha_{NTCM} < \alpha_{NTCb}$: $0.3 < 0.47$
- Límite de Detección $EPC > \text{Límite de Detección } NTCb$ $2.06 < 0.94 \text{ } [\mu\text{M}]$
- Límite de Cuantificación $EPC > \text{Límite de Cuantificación } NTCb$ $6.89 < 3.04 \text{ } [\mu\text{M}]$

Los parámetros antes mostrados indican que los NTCb sí muestran un cambio al tener una cinética electrónica mayor, mayor coeficiente de transferencia de carga, mejores límites de detección y cuantificación con respecto al EPC.

Al analizar la separación de señales de la L-DOPA en presencia de sus interferentes con los NTCb, se concluye que el electrodo no muestran una selectividad ante los analitos, esto se atribuyó a que los bambús muestran una interacción diferente con cada uno de ellos, recordando que el AA presenta una señal poco definida y en un intervalo de potencial muy grande (200-600mV) lo que limita la determinación simultánea.

La modificación del EPC con NTCb y β CD muestran un cambio en el proceso de transferencia de masa, ya que pasa de un sistema controlado por la difusión con los NTCb a uno adsorptivo con la NTCb y β CD, esto provocado a la posible formación de complejos de inclusión entre las moléculas y la β CD, logrando así la separación de las señales electroquímicas de AA, L-DOPA y AU.

Referencias

- [1] B. Rezaei, L. Shams-Ghahfarokhi, E. Havakeshian, and A. A. Ensafi, "An electrochemical biosensor based on nanoporous stainless steel modified by gold and palladium nanoparticles for simultaneous determination of levodopa and uric acid," *Talanta*, vol. 158, pp. 42–50, Sep. 2016.
- [2] M. Meyyappan, Ed., *Carbon nanotubes: science and applications*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2005.
- [3] S. Shanmugam and A. Gedanken, "Electrochemical properties of bamboo-shaped multiwalled carbon nanotubes generated by solid state pyrolysis," *Electrochem. Commun.*, vol. 8, no. 7, pp. 1099–1105, Jul. 2006.
- [4] R. Chang, *Química*. México: McGraw-Hill Interamericana, 2010.
- [5] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [6] G. Rivas *et al.*, "Carbon nanotubes for electrochemical biosensing," *Talanta*, vol. 74, no. 3, pp. 291–307, Dec. 2007.
- [7] L. Agüí, P. Yáñez-Sedeño, and J. M. Pingarrón, "Role of carbon nanotubes in electroanalytical chemistry," *Anal. Chim. Acta*, vol. 622, no. 1–2, pp. 11–47, Aug. 2008.
- [8] M. J. Rivas Martínez, J. R. Ganzer, and M. L. Cosme Huertas, *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*. Madrid: Fundación madri+d para el Conocimiento, 2007.
- [9] M. Trojanowicz, "Analytical applications of carbon nanotubes: a review," *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 25, no. 5, pp. 480–489, May 2006.
- [10] A. T. Lawal, "Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 73, pp. 308–350, Jan. 2016.
- [11] H. Li, W. Kang, Y. Yu, J. Liu, and Y. Qian, "Synthesis of bamboo-structured carbon nanotubes and honeycomb carbons with long-cycle Li-storage performance by in situ generated zinc oxide," *Carbon*, vol. 50, no. 13, pp. 4787–4793, Nov. 2012.
- [12] V. V. Kovalevski and A. N. Safronov, "Pyrolysis of hollow carbons on melted catalyst," *Carbon*, vol. 36, no. 7–8, pp. 963–968, 1998.
- [13] C. B. Jacobs, M. J. Peairs, and B. J. Venton, "Review: Carbon nanotube based electrochemical sensors for biomolecules," *Anal. Chim. Acta*, vol. 662, no. 2, pp. 105–127, Mar. 2010.
- [14] S. Shanmugam and A. Gedanken, "Generation of Hydrophilic, Bamboo-Shaped Multiwalled Carbon Nanotubes by Solid-State Pyrolysis and Its Electrochemical Studies," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 5, pp. 2037–2044, Feb. 2006.
- [15] F. Wang, L. Lang, B. Li, W. Liu, X. Li, and Z. Xu, "A novel non-catalytic approach for fabrication of bamboo-like carbon nanotubes," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 1, pp. 86–88, Jan. 2010.
- [16] Y. Saito and T. Yoshikawa, "Bamboo-shaped carbon tube filled partially with nickel," *J. Cryst. Growth*, vol. 134, no. 1–2, pp. 154–156, Nov. 1993.
- [17] L. Y. Heng, A. Chou, J. Yu, Y. Chen, and J. J. Gooding, "Demonstration of the advantages of using bamboo-like nanotubes for electrochemical biosensor applications compared with single walled carbon nanotubes," *Electrochem. Commun.*, vol. 7, no. 12, pp. 1457–1462, Dec. 2005.

-
- [18] V. Zólyomi *et al.*, “Characteristics of bamboo defects in peapod-grown double-walled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 19, Nov. 2010.
- [19] X. Wang *et al.*, “Bamboo-like carbon nanotubes produced by pyrolysis of iron(II) phthalocyanine,” *Carbon*, vol. 39, no. 10, pp. 1533–1536, Aug. 2001.
- [20] M. Lin, J. P. Y. Tan, C. Boothroyd, K. P. Loh, E. S. Tok, and Y.-L. Foo, “Dynamical Observation of Bamboo-like Carbon Nanotube Growth,” *Nano Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 2234–2238, Aug. 2007.
- [21] N. Jia, L. Liu, Q. Zhou, L. Wang, M. Yan, and Z. Jiang, “Bioelectrochemistry and enzymatic activity of glucose oxidase immobilized onto the bamboo-shaped CN_x nanotubes,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 4, pp. 611–618, Nov. 2005.
- [22] Ş. Erkoç, “Structural and electronic properties of bamboo-like carbon nanostructure,” *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 31, no. 1, pp. 62–66, Jan. 2006.
- [23] X. Xu *et al.*, “Bamboo-like amorphous carbon nanotubes clad in ultrathin nickel oxide nanosheets for lithium-ion battery electrodes with long cycle life,” *Carbon*, vol. 84, pp. 491–499, Apr. 2015.
- [24] A. Gutiérrez, E. N. Primo, M. Eguílaz, C. Parrado, M. D. Rubianes, and G. A. Rivas, “Quantification of neurotransmitters and metabolically related compounds at glassy carbon electrodes modified with bamboo-like carbon nanotubes dispersed in double stranded DNA,” *Microchem. J.*, vol. 130, pp. 40–46, Jan. 2017.
- [25] M. Eguílaz, R. Villalonga, J. M. Pingarrón, N. F. Ferreyra, and G. A. Rivas, “Functionalization of bamboo-like carbon nanotubes with 3-mercaptophenylboronic acid-modified gold nanoparticles for the development of a hybrid glucose enzyme electrochemical biosensor,” *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 216, pp. 629–637, Sep. 2015.
- [26] E. R. Kandel, J. H. Schwartz, and T. M. Jessell, Eds., *Principles of neural science*, 4. ed. New York, NY: McGraw-Hill, Health Professions Division, 2000.
- [27] A. Reiner, Ed., *Phylogeny and development of catecholamine systems in the CNS of vertebrates*. Cambridge ; New York: University of Cambridge Press, 1994.
- [28] N. Mercuri and G. Bernardi, “The ‘magic’ of -dopa: why is it the gold standard Parkinson’s disease therapy?,” *Trends Pharmacol. Sci.*, vol. 26, no. 7, pp. 341–344, Jul. 2005.
- [29] S. C. Sweetman, *Martindale: guía completa de consulta farmacoterapéutica*. Barcelona [etc.: Pharma editores, 2008.
- [30] Benjamín Florán-Garduño, “Activación de receptores dopaminérgicos por L-DOPA. De la acción terapéutica a las discinesias,” *Rev Biomed*, vol. 16, pp. 273–280, 2005.
- [31] Jill Marjama-Lyons, MD, *Medicamentos para la Enfermedad de Parkinson*. .
- [32] S. Alegret, M. del Valle, A. Merkoçi, Universitat Autònoma de Barcelona, and Servei de Publicacions, *Sensores electroquímicos: introducción a los quimiosensores y biosensores: curso teórico-práctico*. Bellaterra: Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- [33] S. Shahrokhian and E. Asadian, “Electrochemical determination of l-dopa in the presence of ascorbic acid on the surface of the glassy carbon electrode modified by a bilayer of multi-walled carbon nanotube and poly-pyrrole doped with tiron,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 636, no. 1–2, pp. 40–46, Nov. 2009.
- [34] E. K. Savan and G. Erdoğdu, “Simultaneous determination of levodopa and benserazide using poly(3-methylthiophene) and a multi-walled carbon nanotube sensor,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 21, no. 8, pp. 2209–2217, Aug. 2017.

- [35] A. Babaei and M. Babazadeh, "A Selective Simultaneous Determination of Levodopa and Serotonin Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Multiwalled Carbon Nanotube/Chitosan Composite," *Electroanalysis*, vol. 23, no. 7, pp. 1726–1735, Jul. 2011.
- [36] A. Babaei and M. Sohrabi, "Selective simultaneous determination of levodopa and acetaminophen in the presence of ascorbic acid using a novel TiO_2 hollow sphere/multi-walled carbon nanotube/poly-aspartic acid composite modified carbon paste electrode," *Anal. Methods*, vol. 8, no. 5, pp. 1135–1144, 2016.
- [37] K. Reddaiah, T. Madhusudana Reddy, and P. Raghu, "Electrochemical investigation of L-dopa and simultaneous resolution in the presence of uric acid and ascorbic acid at a poly (methyl orange) film coated electrode: A voltammetric study," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 682, pp. 164–171, Aug. 2012.
- [38] M. A. Kamyabi and N. Rahmanian, "An electrochemical sensing method for the determination of levodopa using a poly(4-methyl-ortho-phenylenediamine)/MWNT modified GC electrode," *Anal. Methods*, vol. 7, no. 4, pp. 1339–1348, 2015.
- [39] M. Palomar-Pardavé, G. Alarcón-Ángeles, M. T. Ramírez-Silva, M. Romero-Romo, A. Rojas-Hernández, and S. Corona-Avendaño, "Electrochemical and spectrophotometric determination of the formation constants of the ascorbic acid- β -cyclodextrin and dopamine- β -cyclodextrin inclusion complexes," *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 69, no. 1–2, pp. 91–99, Feb. 2011.
- [40] G. Alarcón-Ángeles, S. Corona-Avendaño, M. Palomar-Pardavé, A. Rojas-Hernández, M. Romero-Romo, and M. T. Ramírez-Silva, "Selective electrochemical determination of dopamine in the presence of ascorbic acid using sodium dodecyl sulfate micelles as masking agent," *Electrochimica Acta*, vol. 53, no. 6, pp. 3013–3020, Feb. 2008.
- [41] E. Cadenas and L. Packer, Eds., *Handbook of antioxidants*, 2nd ed., And expanded. New York: Marcel Dekker, 2002.
- [42] D. P. Chong, "Theoretical Study of Uric Acid and its Ions in Aqueous Solution," *J. Theor. Comput. Sci.*, vol. 1, no. 1, 2013.
- [43] J. Maiuolo, F. Oppedisano, S. Gratteri, C. Muscoli, and V. Mollace, "Regulation of uric acid metabolism and excretion," *Int. J. Cardiol.*, vol. 213, pp. 8–14, Jun. 2016.
- [44] E. Colín-Orozco, M. T. Ramírez-Silva, S. Corona-Avendaño, M. Romero-Romo, and M. Palomar-Pardavé, "Electrochemical quantification of dopamine in the presence of ascorbic acid and uric acid using a simple carbon paste electrode modified with SDS micelles at pH 7," *Electrochimica Acta*, vol. 85, pp. 307–313, Dec. 2012.
- [45] S. Shahrokhian and H. Zaremehrjardi, "Cobalt salophen-modified carbon-paste electrode incorporating a cationic surfactant for simultaneous voltammetric detection of ascorbic acid and dopamine," *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 121, no. 2, pp. 530–537, Feb. 2007.
- [46] Y. Z. Zhou, R. G. Alany, V. Chuang, and J. Wen, "Studies of the Rate Constant of l-DOPA Oxidation and Decarboxylation by HPLC," *Chromatographia*, vol. 75, no. 11–12, pp. 597–606, Jun. 2012.
- [47] R. Martínez, M. T. Ramírez, and I. González, "Voltammetric Characterization of Carbon Paste Electrodes with a Nonconducting Binder. Part I: Evidence of the Influence of Electroactive Species Dissolution into the Paste on the Voltammetric Response," *Electroanalysis*, vol. 10, no. 5, pp. 336–342, Apr. 1998.

- [48] Morales Pérez María Paulina, "Determinación voltamperométrica de nitrocompuestos utilizando electrodos de carbon vitreo modificados con nanotubos de carbono de multipared," Universidad de Chile, 2012.
- [49] G. Roa Morales, T. Ramírez Silva, and L. Galicia, "Carbon paste electrodes electrochemically modified with cyclodextrins," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 7, no. 6, pp. 355–360, Jun. 2003.
- [50] D. Pletcher, *Un primer curso de procesos electródicos*. Alicante: Club Universitario, 1998.
- [51] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, 3. ed. Hoboken, NJ: Wiley-VCH, 2006.
- [52] K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, and J. Osteryoung, "Linear sweep voltammetry at very small stationary disk electrodes," *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 171, no. 1–2, pp. 219–230, Aug. 1984.
- [53] S. Corona-Avendaño, G. Alarcón-Angeles, M. T. Ramírez-Silva, G. Rosquete-Pina, M. Romero-Romo, and M. Palomar-Pardavé, "On the electrochemistry of dopamine in aqueous solution. Part I: The role of [SDS] on the voltammetric behavior of dopamine on a carbon paste electrode," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 609, no. 1, pp. 17–26, Oct. 2007.
- [54] M. Mazloum-Ardakani, S. H. Ahmadi, Z. Safaei Mahmoudabadi, and A. Khoshroo, "Nano composite system based on fullerene-functionalized carbon nanotubes for simultaneous determination of levodopa and acetaminophen," *Measurement*, vol. 91, pp. 162–167, Sep. 2016.
- [55] K. Movlaee, H. Beitollahi, M. R. Ganjali, and P. Norouzi, "Electrochemical platform for simultaneous determination of levodopa, acetaminophen and tyrosine using a graphene and ferrocene modified carbon paste electrode," *Microchim. Acta*, vol. 184, no. 9, pp. 3281–3289, Sep. 2017.
- [56] Y. Tu, Q. Xu, Q.-J. Zou, Z.-H. Yin, Y.-Y. Sun, and Y.-D. Zhao, "Electrochemical Behavior of Levodopa at Multi-Wall Carbon Nanotubes-Quantum Dots Modified Glassy Carbon Electrodes," *Anal. Sci.*, vol. 23, no. 11, pp. 1321–1324, 2007.
- [57] X. Gao *et al.*, "3-Dimensional hollow graphene balls for voltammetric sensing of levodopa in the presence of uric acid," *Microchim. Acta*, vol. 185, no. 2, Feb. 2018.
- [58] M. F. Bergamini, A. L. Santos, N. R. Stradiotto, and M. V. B. Zanoni, "A disposable electrochemical sensor for the rapid determination of levodopa," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 39, no. 1–2, pp. 54–59, Sep. 2005.
- [59] "HARMONIZED GUIDELINES FOR SINGLE LABORATORY VALIDATION OF METHODS OF ANALYSIS."
- [60] Yang Liu, Jinghe Yang, Xia Wu, and Lei Li, "Fluorometric Determination of 3,4-Dihydroxyphenylalanine with 2-Cyanoacetamide," *2002*, vol. 13, no. 2, pp. 123–128.
- [61] M. Palomar-Pardavé, S. Corona-Avendaño, M. Romero-Romo, G. Alarcón-Angeles, A. Merkoçi, and M. T. Ramírez-Silva, "Supramolecular interaction of dopamine with β -cyclodextrin: An experimental and theoretical electrochemical study," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 717–718, pp. 103–109, Mar. 2014.
- [62] L. Fernández and H. Carrero, "Electrochemical evaluation of ferrocene carboxylic acids confined on surfactant–clay modified glassy carbon electrodes: oxidation of ascorbic acid and uric acid," *Electrochimica Acta*, vol. 50, no. 5, pp. 1233–1240, Jan. 2005.
- [63] E. Frackowiak and F. Béguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors," *Carbon*, vol. 39, no. 6, pp. 937–950, May 2001.

Anexo I

Técnicas Electroquímicas

Técnicas electroquímicas

Caracterización por Voltamperometría Cíclica

La técnica de Voltamperometría cíclica (VC), consiste en aplicarle un barrido de potencial al electrodo de trabajo en un sistema electroquímico, el cual inicia en el potencial de corriente nula E_0 (circuito abierto) a velocidad constante, y se continua hasta un potencial de inversión fijado, en donde se invierte el barrido hasta llegar al potencial de corriente nula, la respuesta obtenida es la corriente, con esta técnica se realizará un estudio de variación de velocidad, en un rango de 20 a 500 mVs^{-1} , para una solución de AA, AU y L-DOPA con una concentración conocida, con este estudio se podrá conocer parámetros importantes como son: potencial de oxidación, número de electrones, coeficiente de difusión, etc, además de realizarse un estudio variando la concentración el cual será necesario para calcular parámetros analíticos que serán descritos más adelante.

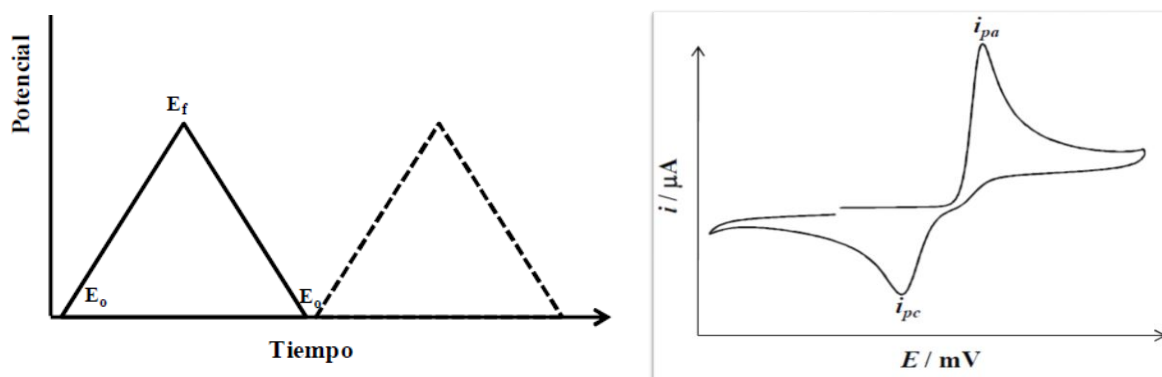


Figura A1.1. a) Perturbación de un sistema en Voltamperometría cíclica, b) Respuesta obtenida, Voltamperograma cíclico.

Voltamperometría de Pulso Diferencial

La VDP se llevó a cabo con potenciostato-galvanostato marca AUTOLAB PGSTAT 100. Está técnica a diferencia de la Voltamperometría cíclica la cual implica un barrido de potencial, se realiza aplicando un pulso de potencial constante, durante un intervalo de

tiempo, después de este tiempo se aplica nuevamente un pulso de mayor intensidad en otro intervalo de tiempo, se obtienen respuestas típicas, que equivale a una curva diferencial en forma de pico, en la cual la altura es directamente proporcional a la concentración ($i \propto []$). Los pulsos ayudan a minimizar los efectos de la corriente capacitiva, existente en el electrodo. Las condiciones de la VDP fueron un paso de potencial de 0.025 en 0.5 s a una velocidad de 50mVs^{-1} .

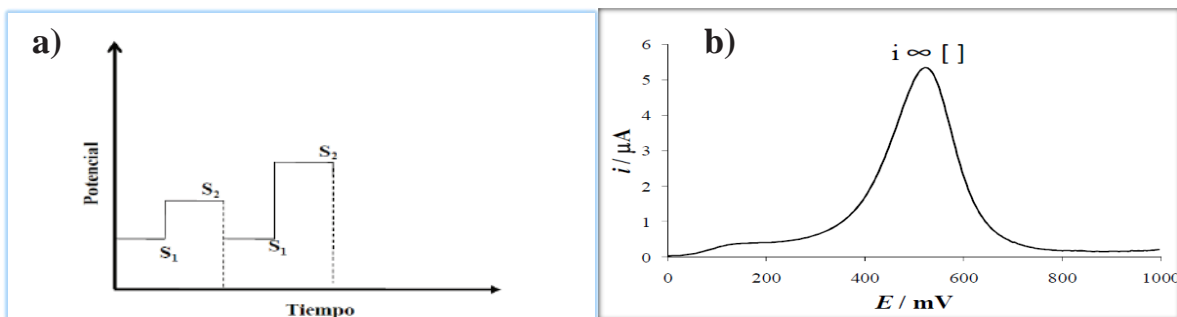


Figura A1.2. a) Perturbación de un sistema en Voltamperografía de Pulso Diferencial, b) Respuesta obtenida, Voltamperograma de pulso diferencial.

Anexo II Procesos de Transferencia de Masa

La electroquímica, fundamentalmente estudia tres procesos por los cuales se puede haber un transporte de masa en el interior de una celda electroquímica, estos son: Migración, convección y difusión.

La migración la cual se rige por el movimiento de un cuerpo cargado bajo la influencia de un campo eléctrico, la convección se da por un gradiente o transporte hidrodinámico y la difusión la cual se caracteriza por el movimiento de una especie debido un gradiente de potencial químico es decir un gradiente de concentración.

En tales casos sería difícil poder estudiar sistemas electroquímicos con tres variables al mismo tiempo, debido a esto se pueden despreciar dos de las anteriores tomando en consideración lo siguiente: el efecto de la migración se minimiza al incrementar la conductividad eléctrica del electrolito soporte es decir esté se debe encontrar en una proporción mayor, por lo menos 10 veces más concentrado que la concentración del analito ($0.1 \text{ M NaCl} > 0.002 \text{ M } x$; $x = \text{L-DOPA, AA, AU}$). La convección se minimiza al mantener la solución sin movimiento durante las mediciones (es decir en estado estacionario) y la difusión, al ser, la única variable a determinar se convierte en un paso determinante en los estudios a realizarse.

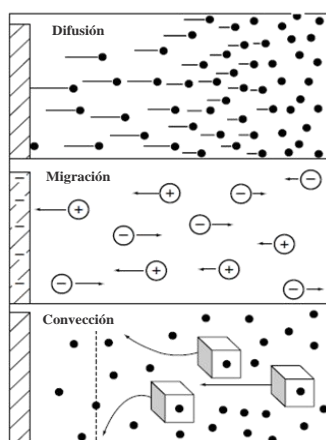


Figura A2.1. Procesos de transferencia de masa.

Anexo III

Resultados Obtenidos para el EPC/NTCM

L-Dopa

En la Figura 1a, se presentan los voltamperogramas cíclicos para un sistema EPC/NTCM en 0.1 M de NaCl pH 7, con 0.09 mM de L-DOPA al variar la velocidad de barrido de potencial de 20 – 500 mVs^{-1} . En la Figura 1b se muestran el grafico i_p vs $v^{0.5}$ tanto para la zona anódica, como para la zona catódica, de la cual se concluye que el proceso de transferencia de masa que rige al sistema es difusivo.

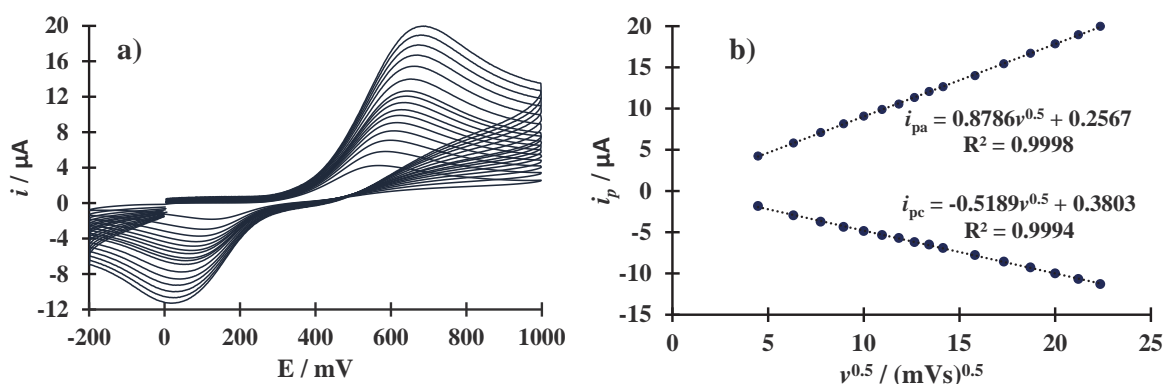


Figura A3.1. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema: EPC/NTCM 0.1 M NaCl (pH 7), 0.09 mM L-DOPA a diferentes velocidades de barrido: 20 - 500 mVs^{-1} . b) Relación i_p vs $v^{0.5}$ obtenidos de los VC de (a) para la intensidad de pico anódico y catódico.

En la Figura 2 se muestra la relación $|-i_{pc}/i_{pa}|$, obtenidos de los voltamperogramas cíclicos mostrados en la Figura 1a, el resultado de esta relación muestra la presencia de la reacción química acoplada, la cual se minimiza con la presencia de los NTCM.

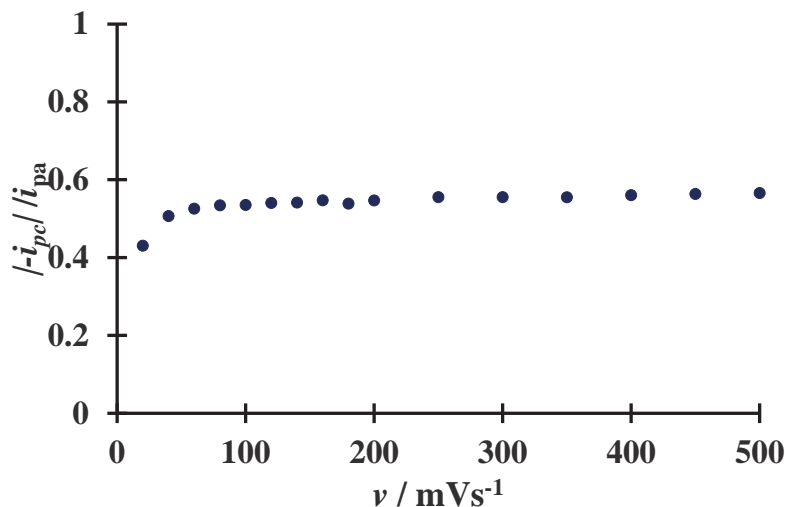


Figura A4.2. Relación $(-i_{pc} / i_{pa})$ vs ν , obtenidas a partir de los VC mostrados en la Figura 1a.

Para el cálculo de la velocidad de constante heterogénea, se utiliza la metodología propuesta por Aoki y col., en la Figura 3 se muestra la relación E_p vs $\ln \nu$, zona anódica (○) / zona catódica (●) a partir de la pendiente obtenida y con las ecuaciones 4.3 y 4.5, es calculada la k° reportando en la tabla 5.3 mostrada en capítulo 5.

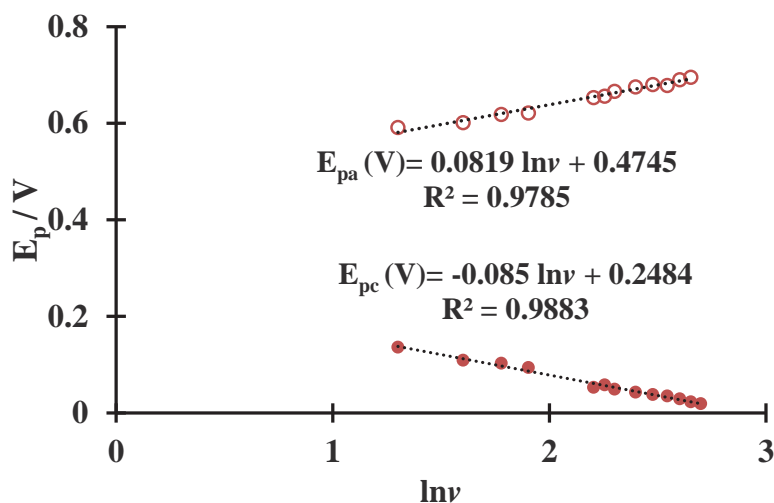


Figura A4.3. Relación entre el potencial E_p , anódico (○) y catódico (●) en función del $\ln \nu$, obtenido a partir de los VC de la Figura 1a.

El coeficiente de transferencia de carga es calculado a partir de la Ecuación 4.7 y mostrado en la tabla 5.3 con un valor de 0.36.

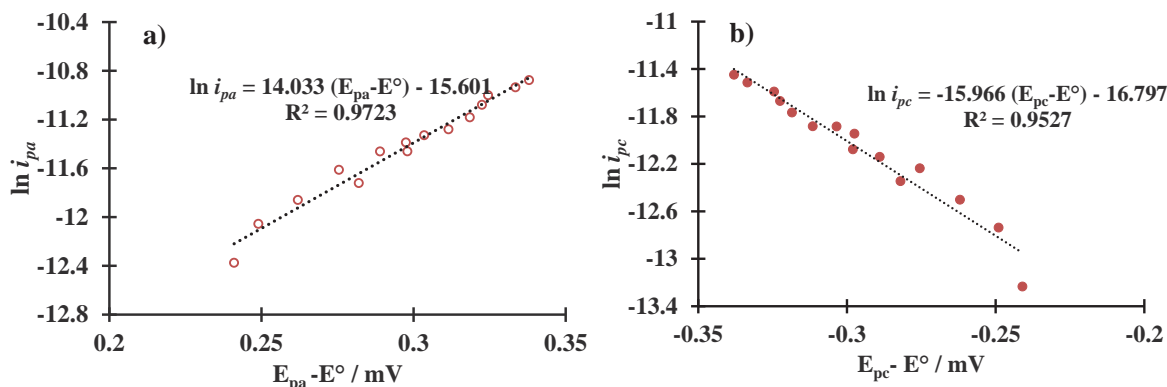


Figura A3.4. Variación $\ln i_p$ en función de $(E_p - E^\circ)$ para los procesos anódico (○) y catódico (●), con su ajuste lineal.

Una vez calculados los parámetros cinéticos, se calculan los parámetros analíticos para el sistema EPC/NTCM en 0.1 M NaCl pH 7, al variar la [L-DOPA] de 0.009 – 0.11 mM, la familia de voltamogramas obtenidos son mostrados en la Figura 5a, a partir de esta se construye la curva de calibración con la relación i_p vs [L-DOPA], mostrada en la Figura 3b.

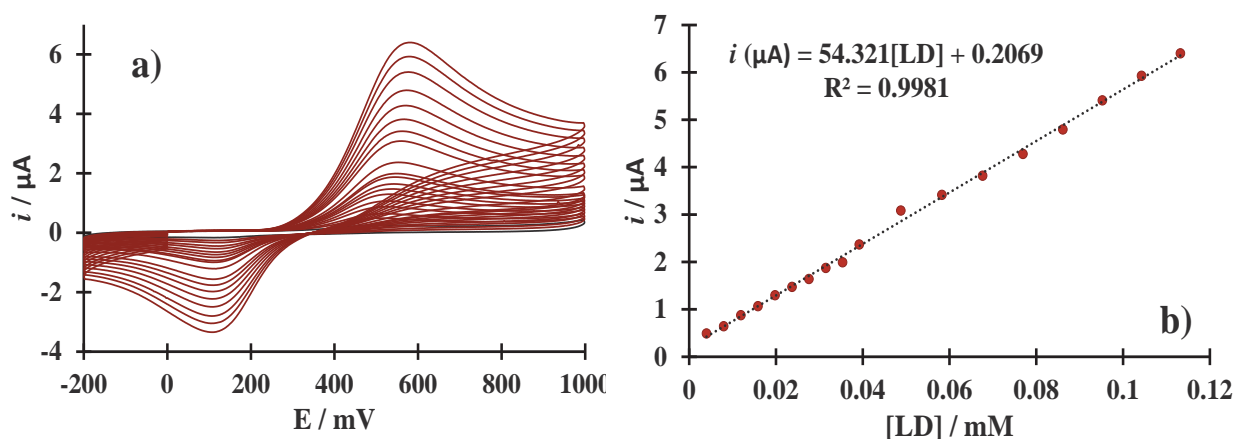


Figura A3.5. a) Familia de Voltamperogramas cíclicos del sistema: EPC/NTCM 0.1 M NaCl (pH 7) a diferentes concentraciones de L-DOPA de 0.003 mM – 0.11 mM, $\nu = 50$ mVs⁻¹ b) Curva de calibración i_{pa} vs [L-DOPA].

Ácido Úrico

En la Figura 6, se muestra el comportamiento electroquímico a 0.09 mM de AU con un EPC/NTCM, en una solución NaCl (pH 7), a diferentes velocidades de barrido de 20 mVs⁻¹ - 500 mVs⁻¹.

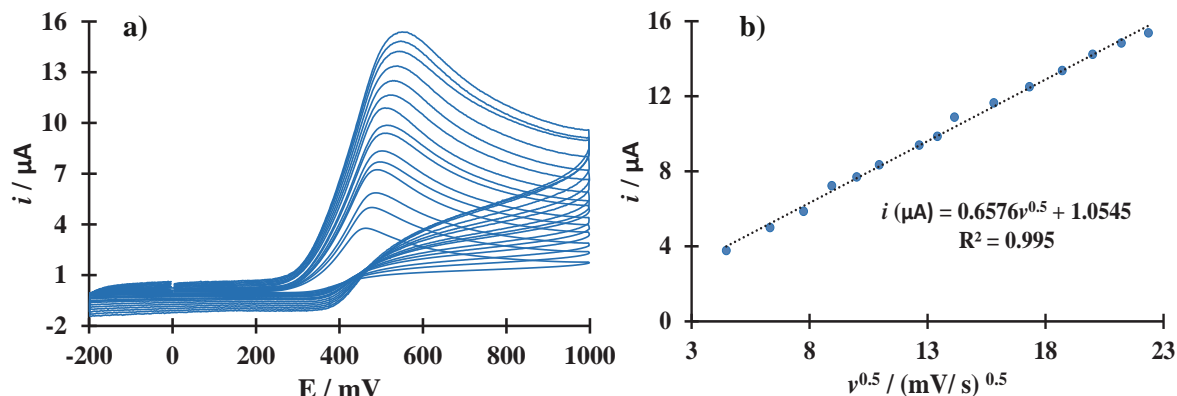


Figura A3.6. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema EPC/NTCM en 0.1 M NaCl (pH 7) con 0.09 mM de AU, variando la velocidad de barrido de 20 - 500 (mVs^{-1}), b) Tendencia i_{pa} vs $v^{0.5}$.

De los VC mostrados en la Figura 7a, se obtiene la relación i_{pa} vs $v^{0.5}$, observando una tendencia lineal la cual indica que el transporte de masa para este sistema ocurre por un proceso de difusión.

A continuación se presenta el estudio por Voltamperometría cíclica para el sistema EPC/NTCM en NaCl (pH 7), al variar la concentración de AU de 0.005 mM – 0.13 mM, el potencial de pico se observa en 573 mV.

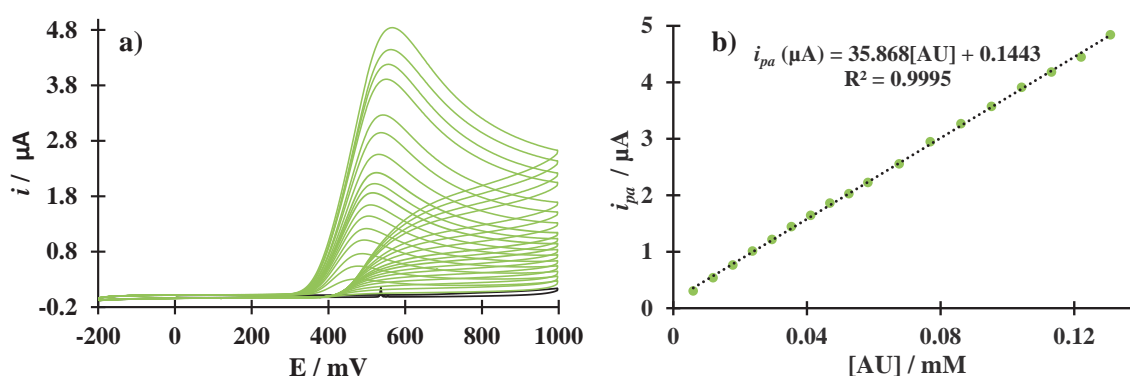


Figura A3.7. a) Familia de voltamperogramas para el sistema: EPC/NTCM 0.01 M NaCl (pH 7), al variar la concentración de AU de 0.005 – 0.13 mM, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, b) Curva de calibración i_{pa} vs [AU].

De la familia de voltamperogramas presentados en la 5a, se construye la curva de calibración, ver Figura 5b, que muestra un comportamiento lineal, de la cual son calculados los parámetros analíticos mostrados en la Tabla 5.4.

Ácido Ascórbico

En la Figura 8a se muestran la familia de voltamperogramas cíclicos para un sistema EPC/NTCM en 0.1 M de NaCl con 0.12 mM de AA, al variar la velocidad de barrido de 20-500 mVs^{-1} , a partir de estos se obtiene la relación $\ln i$ vs $\ln v$, mostrada en la Figura 6b, de la cual a partir de la ecuación de Randles-Sevcik se concluye que el proceso de transferencia de masa se rige por la difusión.

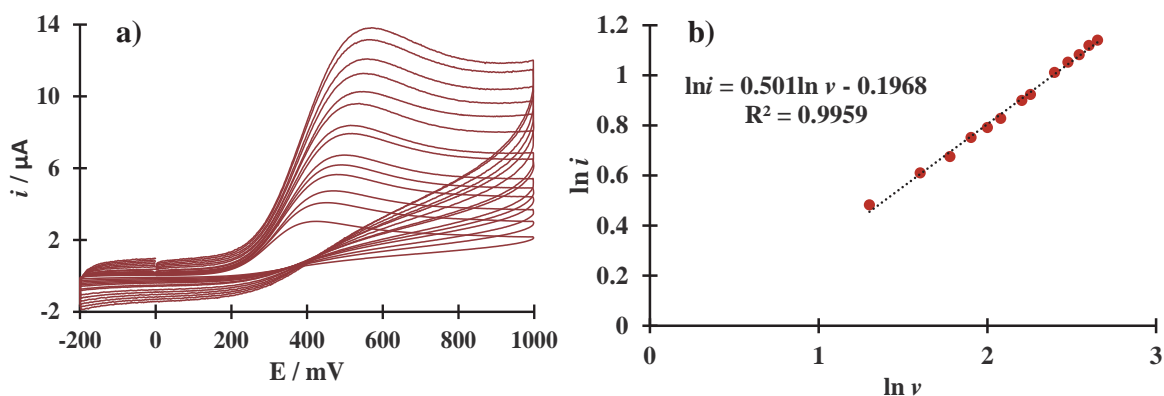


Figura A3.8. a) Familia de voltamperogramas cíclicos para el sistema EPC/NTCM en 0.1 M NaCl (pH 7) con 0.12 mM de AA, variando la velocidad de barrido de 20 - 500 (mVs^{-1}).
b) Relación $\ln i$ vs $\ln v$.

Una vez mostrado el comportamiento electroquímico del AA, se calculan los parámetros analíticos, a partir del estudio por voltamperometría cíclica en un sistema EPC/NTCM en 0.1 M de NaCl pH 7, al variar la concentración de 0.003- 0.12 mM de AA mostrados en la Figura 9a y de la cual es obtenida la relación i_p vs $[\text{AA}]$ de la cual son calculados los parámetros analíticos mostrados con anterioridad en el Capítulo 5.

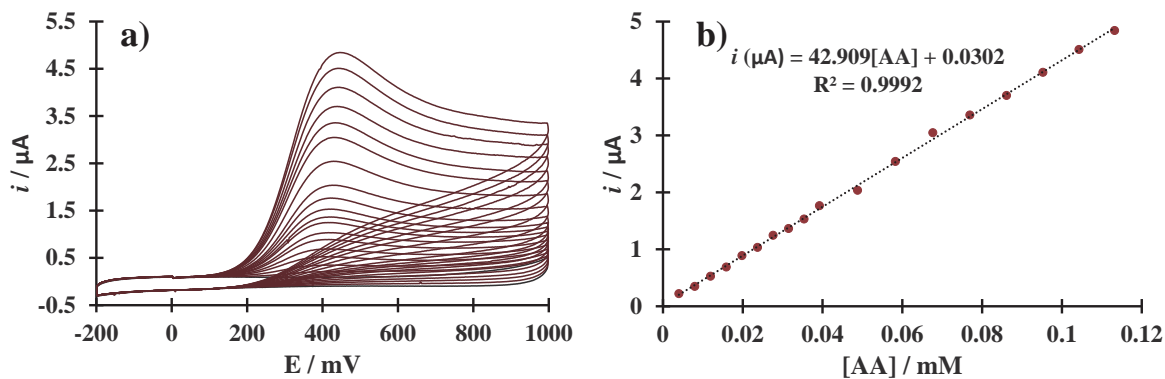


Figura A3.9. a) Familia de voltamperogramas para el sistema: EPC/NTCM 0.01 M NaCl (pH 7), al variar la concentración de AA de 0.005 – 0.13 mM, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, b) Curva de calibración i_{pa} vs [AA].

ANEXO IV

Ciclodextrinas

Las ciclodextrinas (CD) son consideradas compuestos macrocíclicos formados por la unión de varias unidades de glucosa, se forman por la degradación enzimática del almidón y se conforman por compuestos oligosacáridos cíclicos con una estructura toroidal y rígida, otra de sus características es que cuentan una cavidad en el interior, con un volumen específico. Las CD han sido estudiadas dentro de la química supramolecular ya que dentro de su cavidad se pueden introducir moléculas como fármacos, contaminantes, pesticidas, surfactantes entre otros y moléculas con interés biológico, cuando la CD y estas moléculas se juntan se dice que se forma un complejo de inclusión el cual mejora propiedades como la solubilidad.

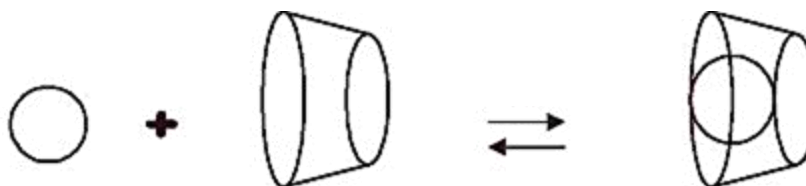


Figura A4. 1. Complejo de inclusión entre la β CD y una molécula.

Roa y col. presentan el estudio correspondiente a la polimerización de β CD, sobre la superficie de un EPC, en donde se reportan señales características obtenidas y mostradas a continuación en la Figura 2 mostradas como (a, b, c, c', d), los cuales asocian a la modificación de la doble capa, conforme se aumenta el número de ciclos se observa el crecimiento de la película y especies adsorbidas, es decir la β CD exhibe propiedades redox sobre el EPC.

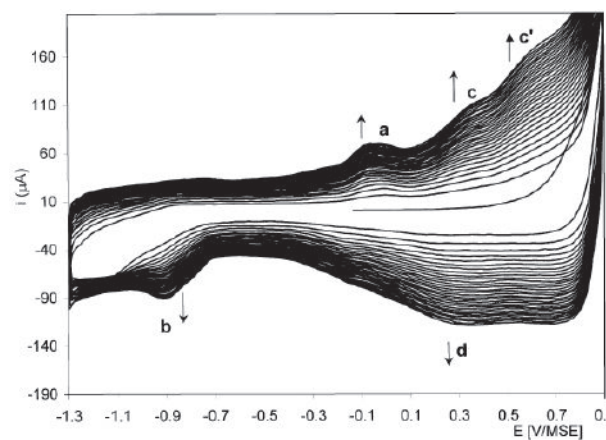


Figura A4.2. Crecimiento de una película polimérica de β CD sobre un EPC.

Fe de erratas.

A largo de este texto se muestran gráficos que involucran el cálculo de \log_{10} , sin embargo en las Figuras se muestra el logarito natural (\ln).